

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-221534

(P 2003-221534A)

(43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D 11/00	2C056
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M 5/00	E 2H086
B 4 1 M	5/00	B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 6 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-25571 (P2002-25571)

(22) 出願日 平成14年2月1日(2002.2.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット、インクカートリッジ、記録方法、プリンター及び記録物

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録において、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐光性、耐水性に優れ、過酷な条件下での画像保存性を改良する。

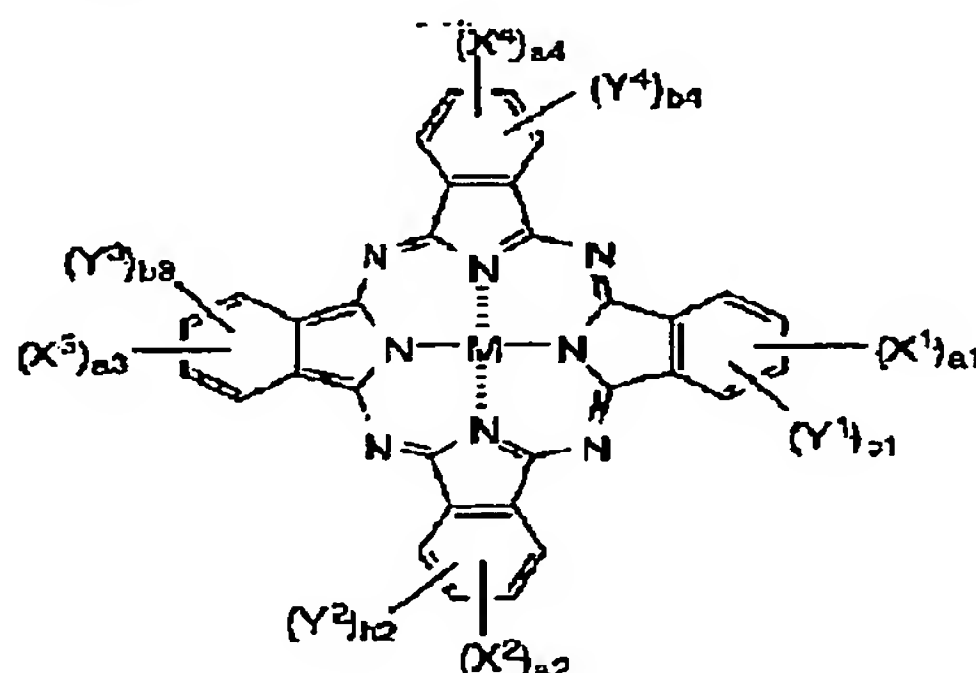
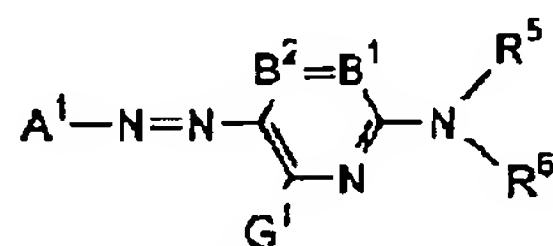
【解決手段】 記録媒体に記録するために、複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なく*

*とも、マゼンタインクとして式 (M-I) の着色剤を含有し、及び/又は、シアンインクとして式 (C-I) の着色剤を含有するインクセット、それを収容するインクカートリッジ、それを搭載するインクジェットプリンター及び画像記録方法。

【化1】

一般式 (M-I)

一般式 (C-I)

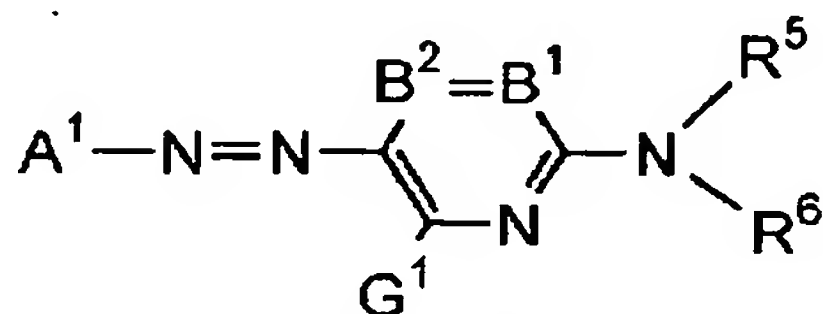


【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして下記一般式（M-I）で表される着色剤を含有し、及び／又は、シアンインクとして下記一般式（C-I）で表される着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

【化1】

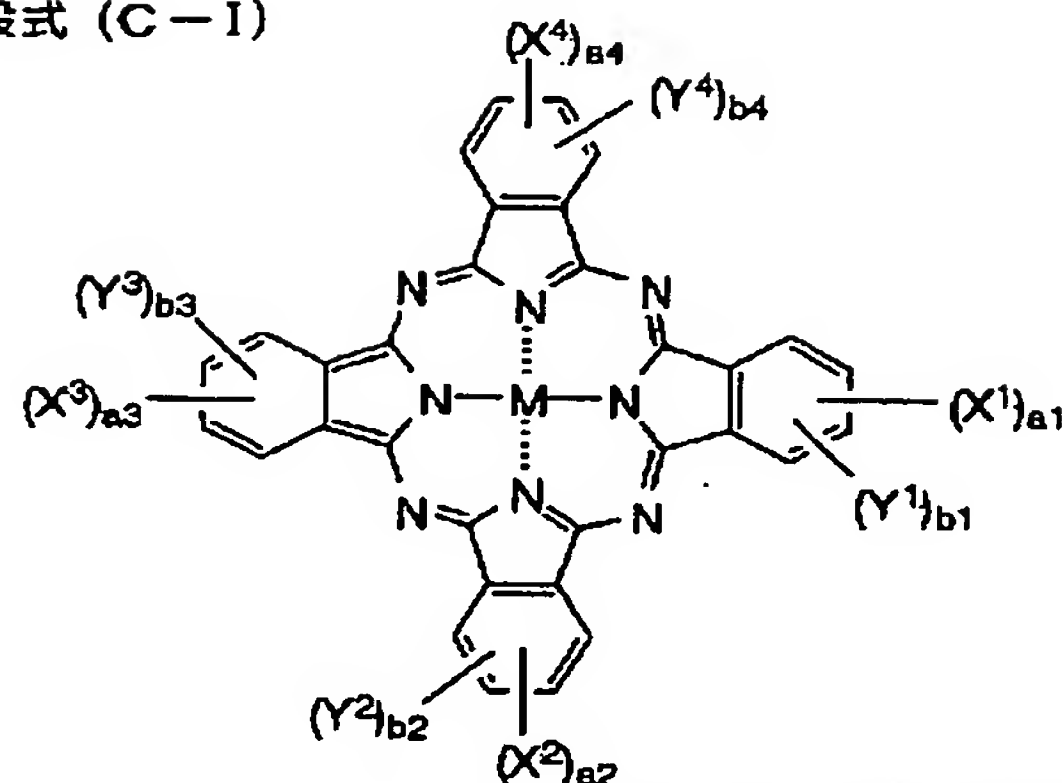
一般式（M-I）



式（M-I）中、 A^1 は5員複素環ジアゾ成分 A^1-NH_2 の残基を表す。 B^1 および B^2 は各々 $-\text{CR}^1=$ および $-\text{CR}^2=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $-\text{CR}^1=$ もしくは $-\text{CR}^2=$ を表す。 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 G^1 、 R^1 および R^2 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。 R^1 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して5

【化2】

一般式（C-I）



式（C-I）中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立に、それぞれ独立に $-\text{SO}-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ を表す。 Z^1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ はそれぞれ $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ および $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ の置換基数を表す。 $a^1 \sim a^4$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b^1 \sim b^4$ はそれぞれ独立に0～4の数を表す。なお、 $a^1 \sim a^4$ および $b^1 \sim b^4$ が2以上の数を表す時、複数の $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ および $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。 M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項2】 少なくともマゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、マゼンタインクとして、請求項1記載の一般式（M-I）で表される着色剤を含有し、シアンインクとして、請求項1記載の一般式（C-I）で表される着色剤を含有することを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項3】 カラー印刷を行う際に、請求項1記載のインクセットを用いることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れたインクジェット記録用インクセット、カートリッジ及び画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータの普及に伴いイン

クジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C.I.）番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインク組成物が提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて特願2000-80733号に記載されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、高温で長期間保存するような過酷な条件の場合や、窒素酸化物、オゾン等のガスが共存する場合に、画像の劣化が発生することがあることが判明した。これらの点を改良す

るために、染料種の検討等が行われているが、ブルー等の2次色やグレーでは1種の染料を変更しただけでは、色相のバランスの崩れから、堅牢性の効果が十分観測されない。また、2種の染料を混合することによる相互作用のため、より堅牢性が悪化する場合があり、堅牢性を顕著に改良できるインクセット、カートリッジさらにはそれらを用いるプリンターや得られる高堅牢な印刷物が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明では、従って本発明が解決しようとする課題は、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れたインクであって、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点無く、過酷な条件下での画像保存性を改良することである。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高いインクセット、カートリッジ、画像記録方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々検討の結果、インクジェット記録用インクとして、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで、高温で長期間保存するような過酷な条件やガス等が共存する条件においても、画像劣化することなく、高堅牢な印刷物が得られることが判った。過酷な条件下及び／又はガス共存下での画像の劣化は、受像層に白色無機顔料を含有する受像紙において特に顕著であり、熱による劣化反応以外に白色無機顔料自体との反応や白色無機顔料に吸着したガス成分の影響があるものと推定している。上記2種の染料を組み合わせることで、両者が互いに悪影響を及ぼすことなく、非常に優れた堅牢性を有する印刷物が得られることが見出された。

【0007】即ち、本発明は、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで用いたインクセット、及び、マゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているインクカートリッジにおいて、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで用いたインクカートリッジに関するものである。更に本発明はこれらのインクセット又はインクカートリッジを用いたインクジェットプリンター及び画像記録方法に関するものである。即ち、本発明は、下記の通りのインクセット、インクカートリッジ、インクジェットプリンター及び画像記録方法に関する。

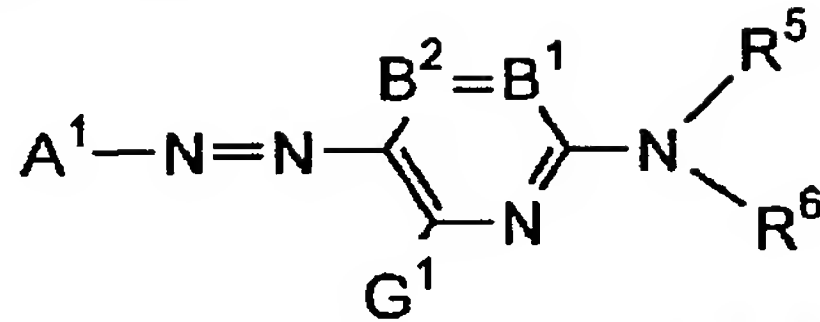
【0008】（1）複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして下記一般式（M-I）で表される着色剤を含有し、及び／又は、シアンインクとして下記一般式（C-I）で表される着色剤を含有することを特徴とするイン

クセット。

【0009】

【化3】

一般式 (M-I)



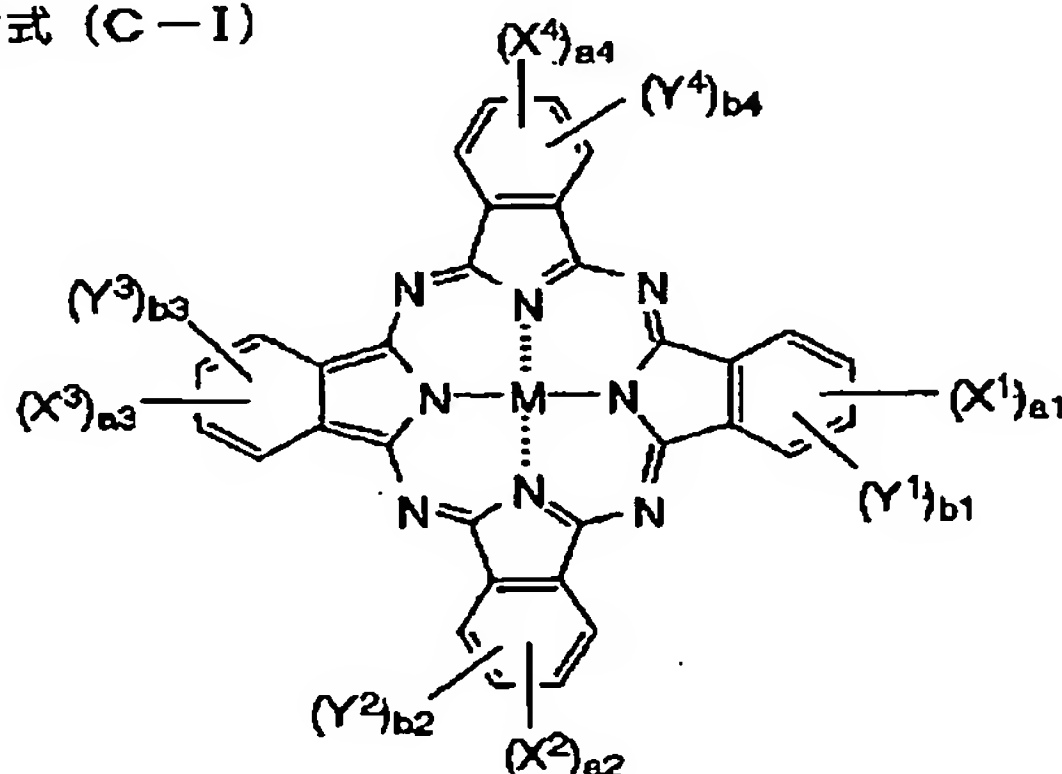
【0010】式 (M-I) 中、A¹は5員複素環ジアゾ成分A¹-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は各々C R¹=および-C R²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が-C R¹=もしくは-C R²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

G¹、R¹およびR²は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R¹とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

【0011】

【化4】

一般式 (C-I)



【0012】式 (C-I) 中、X¹、X²、X³およびX⁴はそれぞれ独立に、それぞれ独立に-SO-Z¹、-SO₂-Z¹、-SO₂NR²¹R²²、-CONR²¹R²²または-CO₂R²¹を表す。Z¹は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。R²¹、R²²はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。Y¹、Y²、Y³およびY⁴はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。a¹~a⁴、b¹~b⁴はそれぞれX¹~X⁴およびY¹~Y⁴の置換基数を表す。a¹~a⁴はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。b¹~b⁴はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、a¹~a⁴およびb¹~b⁴が2以上の数を表す時、複数のX¹~X⁴およびY¹~Y⁴はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0013】(2) 更にイエローインクとして、下記一般式 (Y-I) で表される着色剤を含有することを特徴とする上記 (1) 記載のインクセット。

【0014】

【化5】

一般式 (Y-I)



【0015】式 (Y-I) 中、A¹¹およびB¹¹は各々独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

【0016】(3) 前記マゼンタインクが、2種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1種のインク濃度に対して他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載のインクセット。

【0017】(4) 前記シアンインクが2種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1種のインク濃度に対して他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のインクセット。

【0018】(5) 少なくともマゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、マゼンタインクとして、上記一般式 (M-I) で表される着色剤を含有し、シアンインクとして、上記一般式 (C-I)

で表される着色剤を含有することを特徴とするインクカ

ートリッジ。

【0019】(6) さらにイエローインクとして、上記一般式(Y-1)で表される着色剤の少なくとも1種を、一体又は少なくともその一部を独立に収容していることを特徴とする上記(5)記載のインクカートリッジ。

【0020】(7) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のインクセットを用いたインクジェットプリンター。

【0021】(8) カラー印刷を行う際に、上記(1)～(4)のいずれかに記載のインクセットを用いること
10 を特徴とする画像記録方法。

【0022】上記各態様において、ブラックインクは含まれていないが、着色剤としてブラックの染料を用いたブラックインクを含めたカラーインクセット、カラーインクカートリッジとすることもできる。また、上記態様におけるカラーインクセット、カラーインクカートリッジに、着色剤としてブラックの顔料を用いたブラックインクを含めたインクセット、インクカートリッジとすることもできる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

〈マゼンタインク〉本発明における上記一般式(M-1)で表される着色剤について説明する。一般式(M-1)において、 A^1 は5員複素環ジアゾ成分 A^1-NH_2 の残基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(M-a)から(M-f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0024】

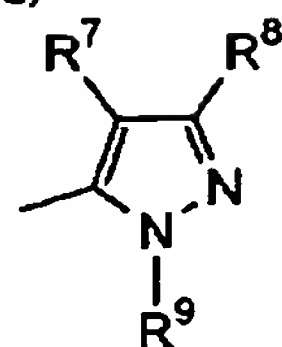
【化6】

(5)

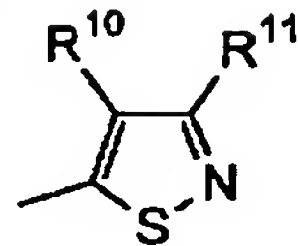
特開2003-221534

8

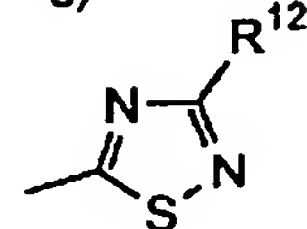
(M-a)



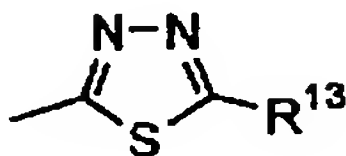
(M-b)



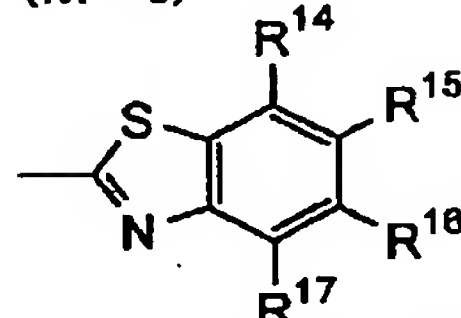
(M-c)



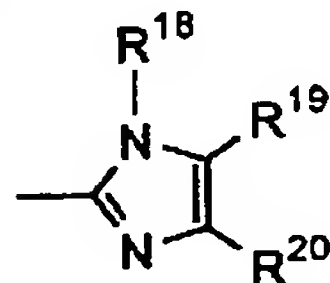
(M-d)



(M-e)



(M-f)



【0025】上記一般式(M-a)から(M-f)において、 R^7 から R^{20} は一般式(M-1)における G^1 、 R^1 または R^2 と同じ置換基を表す。一般式(M-a)から(M-f)のうち、好ましいのは一般式(M-a)、(M-b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(M-a)で表されるピラゾール環である。

【0026】一般式(M-1)において、 B^1 および B^2 は各々 $-CR^1=$ および $-CR^2=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ または $-CR^2=$ を表すが、各々 $-CR^1=$ および $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

【0027】 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基としては、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリアル基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。ただし R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0028】 G^1 、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルコキシカルボニル

オキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0029】 G^1 で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

【0030】 R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。各基は更に置換基を有していても良い。 R^1 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して5または6員環を形成しても良い。 A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 または G^1 で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G^1 、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げる事ができる。

【0031】本発明の染料が水溶性染料である場合には、 A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および G^1 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン等）が含まれる。

【0032】本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル

基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1~20であることが好ましく、1~16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げる事ができる。

【0033】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0034】アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げる事ができる。アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げる事ができる。アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0035】アミノ基には、アルキル基、アリール基、

複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数 1~12 のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6~12 のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および 2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0036】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1~12 のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および 3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0037】アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が 6~12 のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基および o-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0038】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2~12 のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび 3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0039】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1~12 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および 3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0040】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれ

る。

【0041】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2~12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10 【0042】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が 1~12 のスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および 3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

20 【0043】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

30 【0044】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0045】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2~12 のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

40 【0046】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数 1~12 のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0047】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

50 【0048】アリールオキシカルボニル基には、置換基

を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が 7~12 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0049】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7~12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0050】アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が 1 から 12 のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0051】シリルオキシ基には、炭素数が 1~12 の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0052】複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。前記複素環オキシ基としては炭素数 2~12 のものが好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、イオン性水酸基を挙げることができる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基を挙げることができる。

【0053】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては炭素数 2~12 のものが好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0054】アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては炭素数 7~12 のものが好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例にはフェノキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0055】複素環オキシカルボニル基には、置換基を

有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基としては炭素数が 2~12 の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0056】複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素数が 1~12 の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフエンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0057】複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。前記複素環スルホニル基としては、炭素数が 1~12 の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チオフエンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

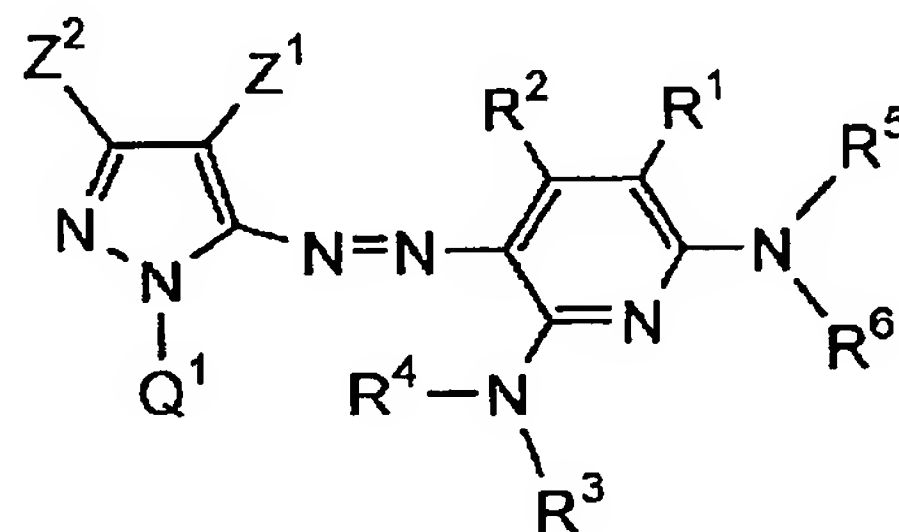
【0058】複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素数が 1~12 の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0059】本発明の一般式 (M-I) で表される着色剤において、特に好ましい構造は、下記一般式 (M-II) で表されるものである。

【0060】

【化 7】

一般式 (M-II)



【0061】式 (M-II) 中、Z¹はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。Z¹は σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引基であることが好ましく、 σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引基であることが更に好ましく、 σ_p 値が 0.6 以上の電子吸引基であることが特に好ましい。また σ_p 値が 1.0 以下の電子吸引

性基であることが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2～12 のアシル基、炭素数 2～12 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～18 のアリールスルホニル基、炭素数 1～12 のカルバモイル基及び炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1～12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～18 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0062】式 (M-II) における R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 はそれぞれ一般式 (M-I) における R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 と同義である。 R^3 および R^4 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル及びアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z^2 は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 Q^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。中でも Q^1 は 5～8 員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記 5～8 員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0063】一般式 (M-II) で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式 (M-I) で説明した置換基、 G^1 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0064】ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、

「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、197

9 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (M-I) および (M-II) の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0065】ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えばベンゼンスルホニル基)) を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基 (例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基 (例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基 (例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基 (例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基 (例えば、トリフロロメチル) を挙げることができる。

【0066】ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ)、カルバモイル基 (例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基 (例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基 (例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基 (例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基 (例えば、ジフロロメチルチオ)、2 つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基 (例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環 (例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) を挙げることができる。 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0067】前記一般式 (M-I) で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 および R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール

基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。 G^1 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。 A^1 のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。 B^1 および B^2 がそれぞれ $-CR^1=$ および $-CR^2=$ であり、 R^1 、 R^2 は各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカ*

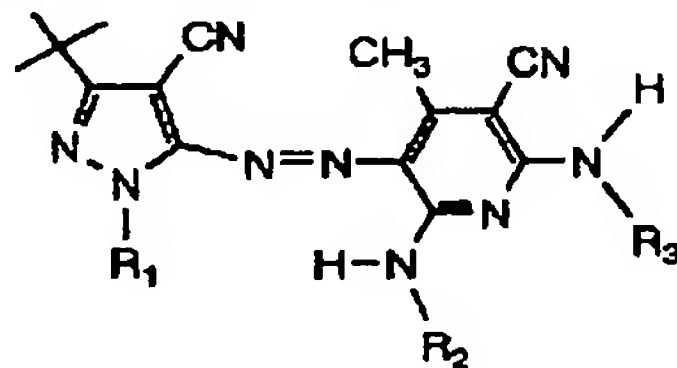
*ルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基、カルボキシ基である。

【0068】尚、前記一般式(M-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0069】前記一般式(M-I)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0070】

【表1】



色素	R_1	R_2	R_3
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			
a-6			
a-7			

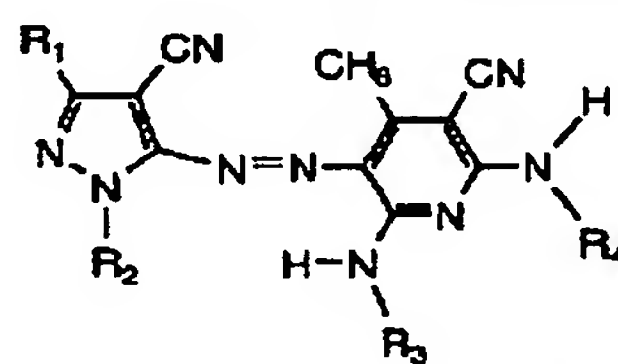
【0071】

【表2】

色素	R ₁	R ₂	R ₃
a-8			
a-9			
a-10			

【0072】

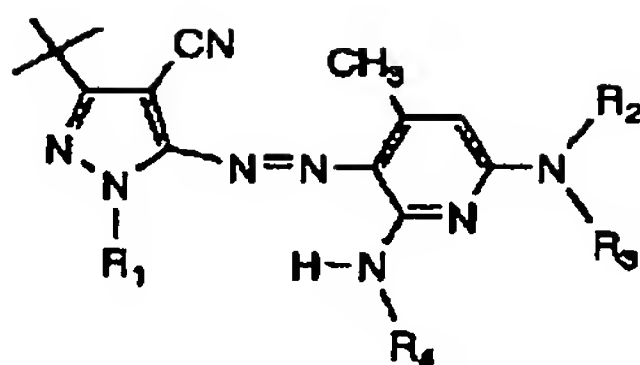
* * 【表 3】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				

【0073】

【表 4】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-16				
a-17		-SO ₂ CH ₃		
a-18		-COCH ₃	-C ₈ H ₁₇ (t)	-C ₈ H ₁₇ (t)
a-19				
a-20		-SO ₂ CH ₃		-C ₈ H ₁₇ (t)
a-21				

【0074】

* * 【表5】

色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-22				
a-23				
a-24				
a-25				
a-26				
a-27				

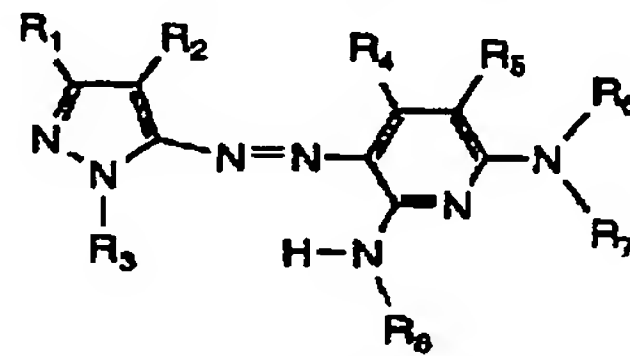
【0075】

【表6】

色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-28				
a-29				
a-30				

【0076】

* * 【表 7】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-31		-CN		-H	-CONH ₂	-SO ₂ CH ₃		
a-32		-Br		-COOEt	-H			-COCH ₃
a-33		-SO ₂ CH ₃		-CONH ₂	-H			-CO
a-34		-CN		-H	-H			-SO ₂ CH ₃
a-35		-Br		-H	-CONH ₂			

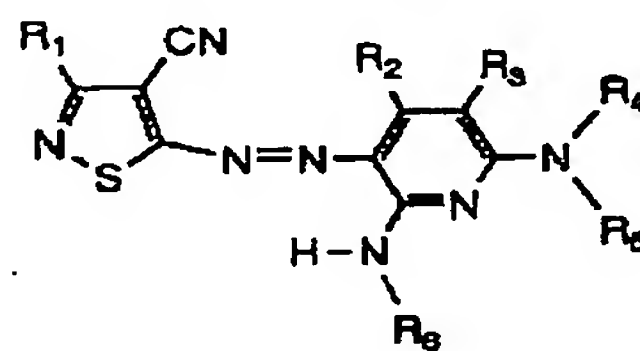
【0077】

【表 8】

色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-36		-CN		-CH ₃	-H			
a-37		-CN		-CH ₃	-CN	-H		
a-38		-CN		-CH ₃	-CN	-H		
a-39		-CN		-CH ₃	-CN	-H		

【0078】

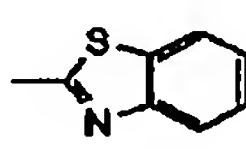
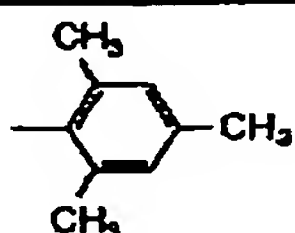
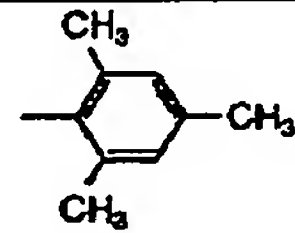
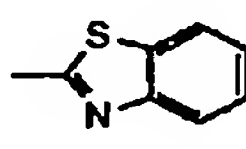
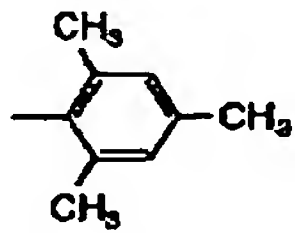

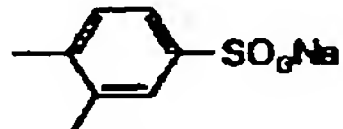
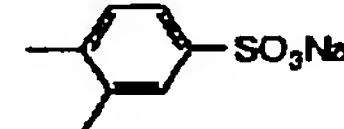
* * 【表9】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
b-2	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
b-3	-CH ₃	-CH ₃	-CONH ₂	-H		
b-4	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H		
b-5	-CH ₃	-H	-CN	-H		

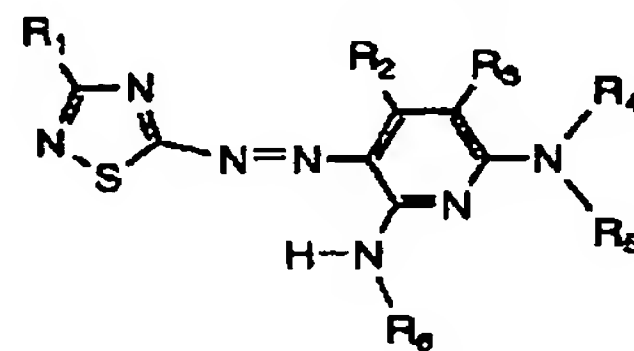
【0079】





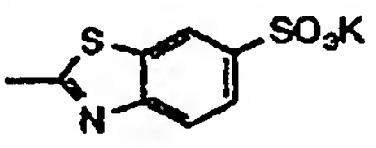


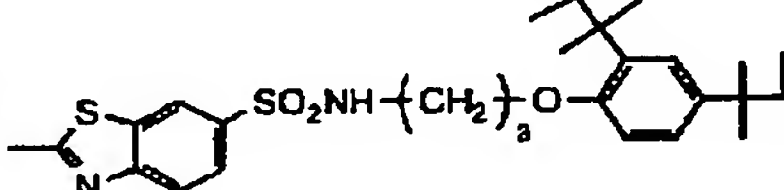
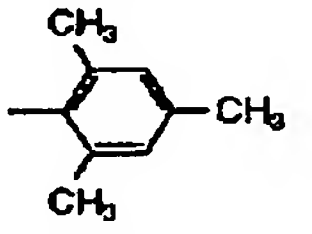


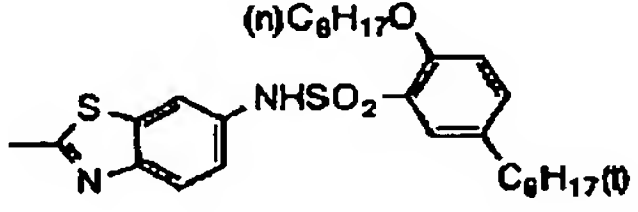
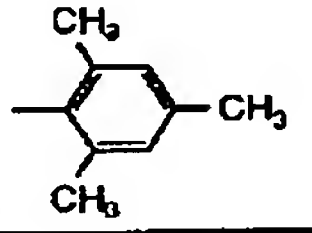
【表10】

色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	-CH ₃	-CH ₃	-H			
b-7	-CH ₃	-CH ₃	-H			
b-8	-CH ₃	-H	-H	-SO ₂ CH ₃		

【0080】

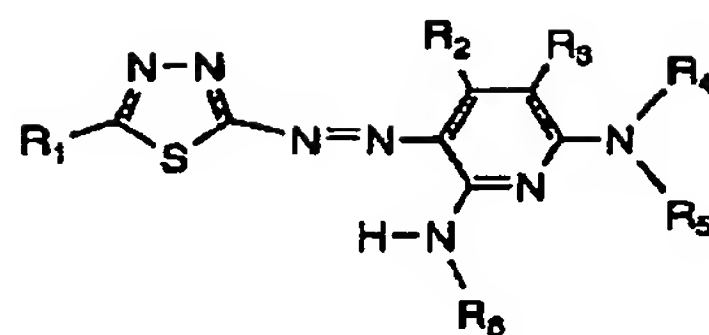
* * 【表11】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	-CH ₃	-CN	-H	-C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		-H	-CONH ₂	-H		
c-3	-S-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-CH ₃	-H			
c-4	-CH ₃	-CH ₃	-H			
c-5		-H	-H			-C ₈ H ₁₇ (t)

【0081】

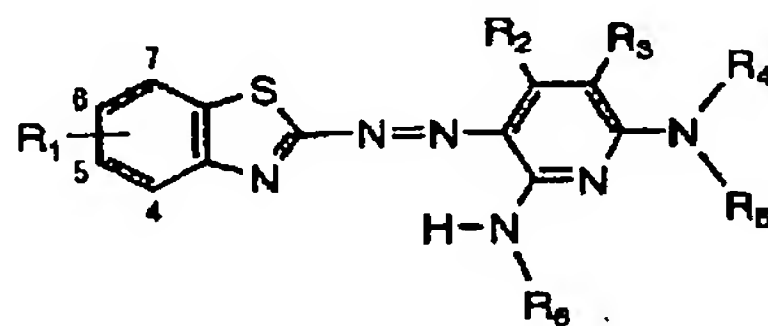
【表12】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
d-2	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
d-3	-CH ₃	-H	-H			
d-4		-CH ₃	-CONH ₂	-H		
d-5		-CH ₃	-H			

【0082】

* * 【表13】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	-CH ₃	-CONH ₂	-H	-C ₈ H ₁₇ (t)	-C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	-H	-H			
e-3	5,6-diCl	-CH ₃	-H			-COCH ₃
e-4	5-CH ₃	-H	-CN	-H		
e-5	5-NO ₂	-CH ₃	-H	-SO ₂ CH ₃		

【0083】〈シアンインク〉本発明のシアンインクとしての着色剤は、オゾン等の酸化性ガスとの反応性を下げる等の目的のために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を1.0V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SC

E) より貴であるものが最も好ましい。

【0084】酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay 著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年 Interscience Publishers 社刊) やA. J. Bard 他著 "E

electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0085】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフイーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフイーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0086】 E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0087】本発明においては、特に前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

【0088】前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立に $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-Z^1$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-Z^1$ が最も好ましい。ここで、前述のように、その置換基数を表す $a^1 \sim a^4$ が2以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 が全て $-\text{SO}_2-Z^1$ であるが

各 Z^1 は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば $-\text{SO}_2-Z^1$ と $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでいても良い。

【0089】 Z^1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

【0090】 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。但し、 R^{21} 、 R^{22} がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0091】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0092】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5~30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0093】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無

置換のアルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0094】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0095】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基の具体例は、マゼンタ染料に関する説明で述べたものを挙げることが出来る。中でも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0096】 R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下に R^{21} 、 R^{22} および Z^1 で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、

ル、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でも芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0097】 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0098】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0099】 Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0100】炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびイ

シクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-アミルフェニル)、複素環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシ

カルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0101】前記一般式(C-I)で表されるフタロシアン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。イオン性親水性基の数としては、フタロシアン染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および/またはカルボキシ基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

【0102】 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、それぞれ $X^1 \sim X^4$ 、および $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表す。 $a^1 \sim a^4$ はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b^1 \sim b^4$ はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ 、及び $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0103】 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0~4の数を表し、特に好ましいのは、 a^1 が1または2を表し、 b^1 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a^1 が1を表し、 b^1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。 a^2 、 b^2 、 a^3 、 b^3 、 a^4 、 b^4 の各組み合わせにおいても、 a^1 、 b^1 と同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0104】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。Mとして好ましい物は、水素原子、金属原子としては、Li、Na、

K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0105】また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0106】Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

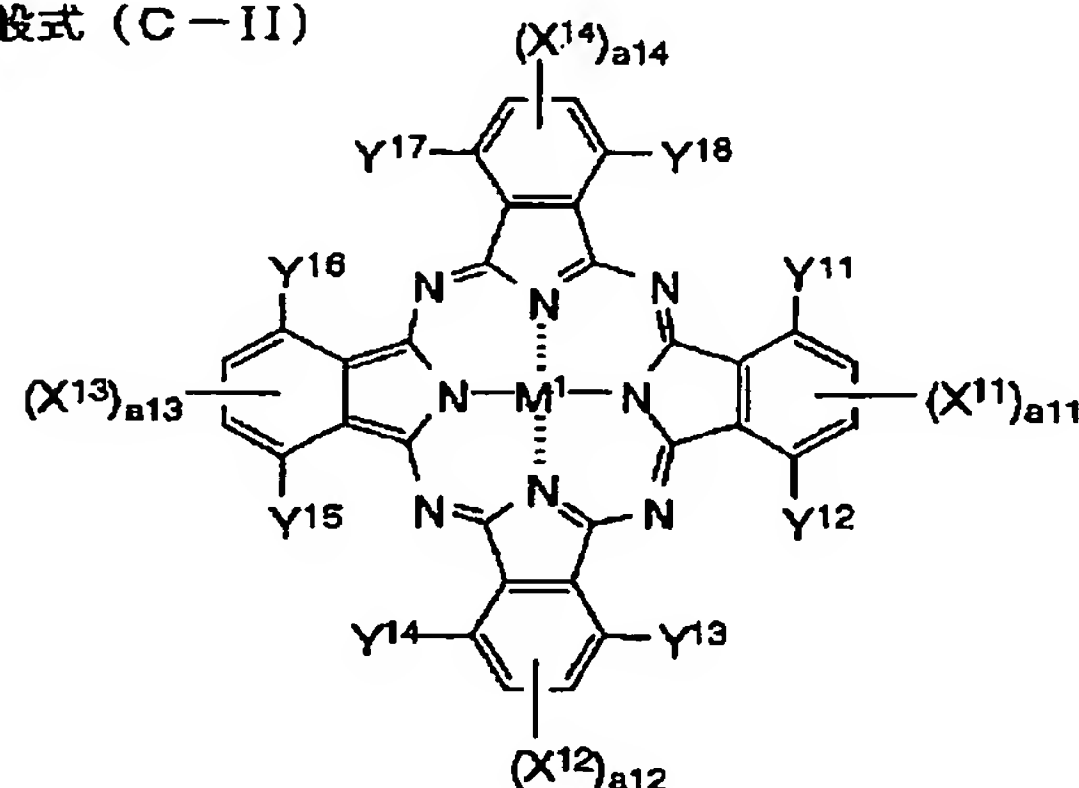
【0107】前記一般式（C-I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0108】前記一般式（C-I）で表されるフタロシアニン染料の中でも、下記一般式（C-II）で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式（C-II）で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0109】

【化8】

一般式（C-II）



【0110】一般式（C-II）において、X¹¹～X¹⁴、Y¹¹～Y¹⁸は一般式（C-I）の中のX¹～X⁴、Y¹～Y⁴とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、M¹は一般式（C-I）中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0111】一般式（C-II）中、a¹¹～a¹⁴はそれぞ

れ独立に1または2の整数を表し、特に好ましいのは4 ≤ a¹¹ + a¹² + a¹³ + a¹⁴ ≤ 6であり、その中でも特に好ましいのはa¹¹ = a¹² = a¹³ = a¹⁴ = 1のときである。

【0112】X¹¹、X¹²、X¹³及びX¹⁴は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えばX¹¹、X¹²、X¹³及びX¹⁴が全て-SO₂-Z¹であるが各Z¹は互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば-SO₂-Z¹と-SO₂NR²¹R²²が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでいても良い。

【0113】一般式（C-II）で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0114】X¹¹～X¹⁴としては、それぞれ独立に-SO₂-Z¹、-SO₂-Z¹、-SO₂NR²¹R²²または-CONR²¹R²²が好ましく、特に-SO₂-Z¹または-SO₂NR²¹R²²が好ましく、-SO₂-Z¹が最も好ましい。

【0115】式（C-II）において、Z¹はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0116】式（C-II）において、R²¹、R²²はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。ただしR²¹、R²²が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0117】式（C-II）において、Y¹¹～Y¹⁸は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最

も好ましい。 $a^{11} \sim a^{14}$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0118】前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

【0119】前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0120】フタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lang e's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0121】前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基

X_n ($n=1 \sim 4$) および Y_m ($m=1 \sim 4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(I)および(II)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0122】(1) β -位置換型: 2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0123】(2) α -位置換型: 1及びまたは4位、5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及びまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0124】(3) α , β -位混合置換型: 1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0125】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置が異なる)フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

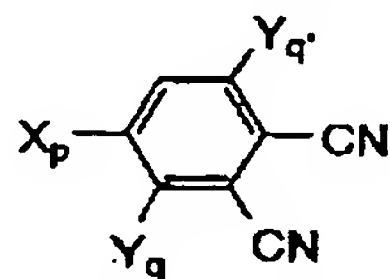
【0126】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Properties and Applications」(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0127】本発明の一般式(C-I)で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

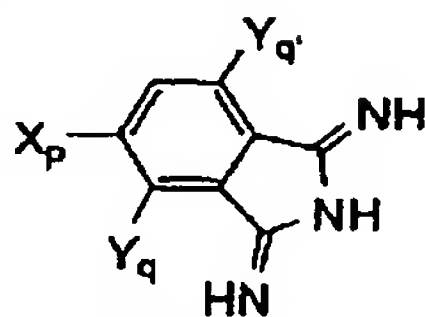
【0128】前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている

個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

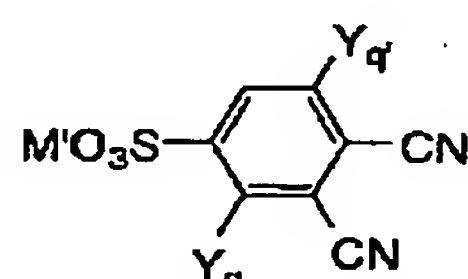
【0129】それに対して、一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物P) および／またはジイミ*



(化合物P)



(化合物Q)



(化合物R)

【0131】上記各式中、Xpは上記一般式 (C-II) におけるX¹¹、X¹²、X¹³またはX¹⁴に相当する。また、Yq、Yq'はそれぞれ上記一般式 (C-II) におけるY¹¹、Y¹²、Y¹³、Y¹⁴、Y¹⁵、Y¹⁶、Y¹⁷またはY¹⁸に相当する。化合物Rにおいて、M'はカチオンを表す。

【0132】一般式 (T) : M-(Y)_d

【0133】一般式 (T) 中、Mは前記一般式 (C-I) のMおよび (C-II) のM¹と同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0134】即ち、上記の合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式 (C

【0135】かくして得られる前記一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、Xpの各置換位置における異性体である下記一般式 (C-1) ~ (C-4) で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。

【0136】

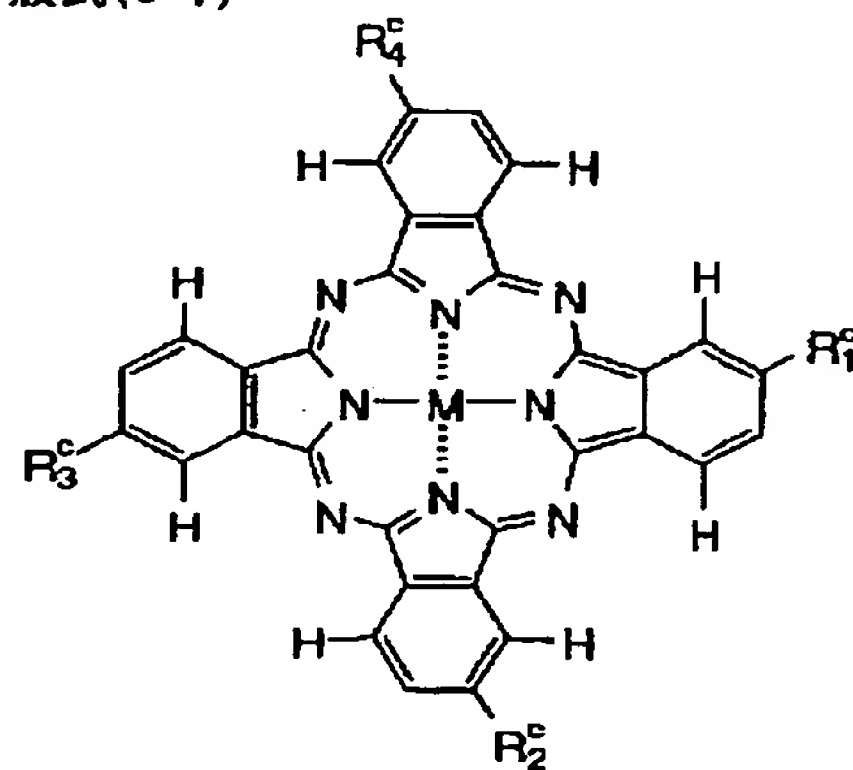
【化10】

*ノイソインドリン誘導体 (化合物Q) を一般式 (T) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物R) と一般式 (T) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

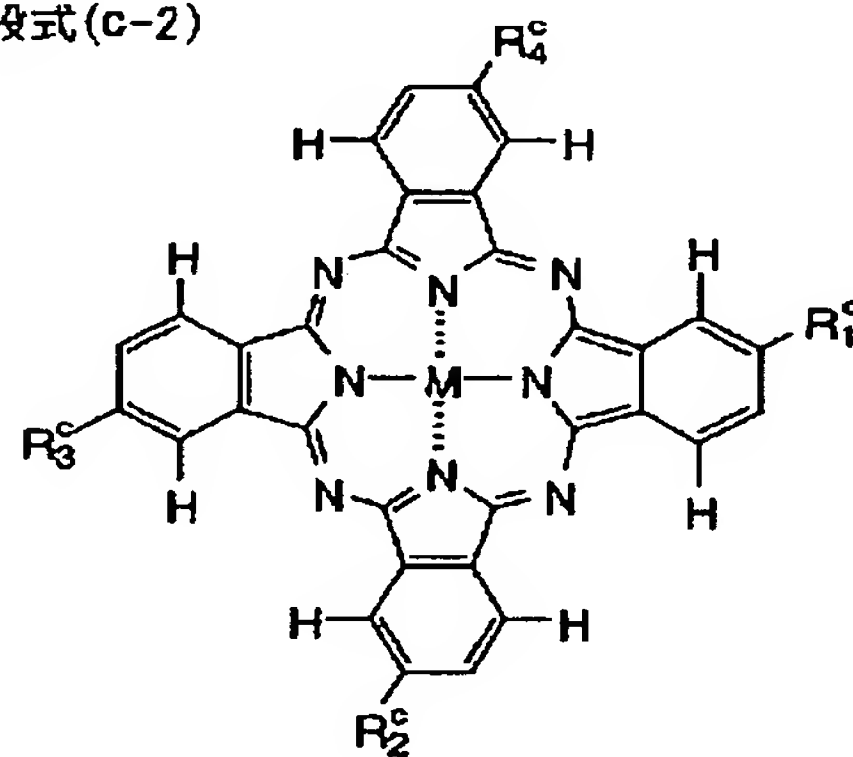
【0130】

【化9】

一般式 (c-1)



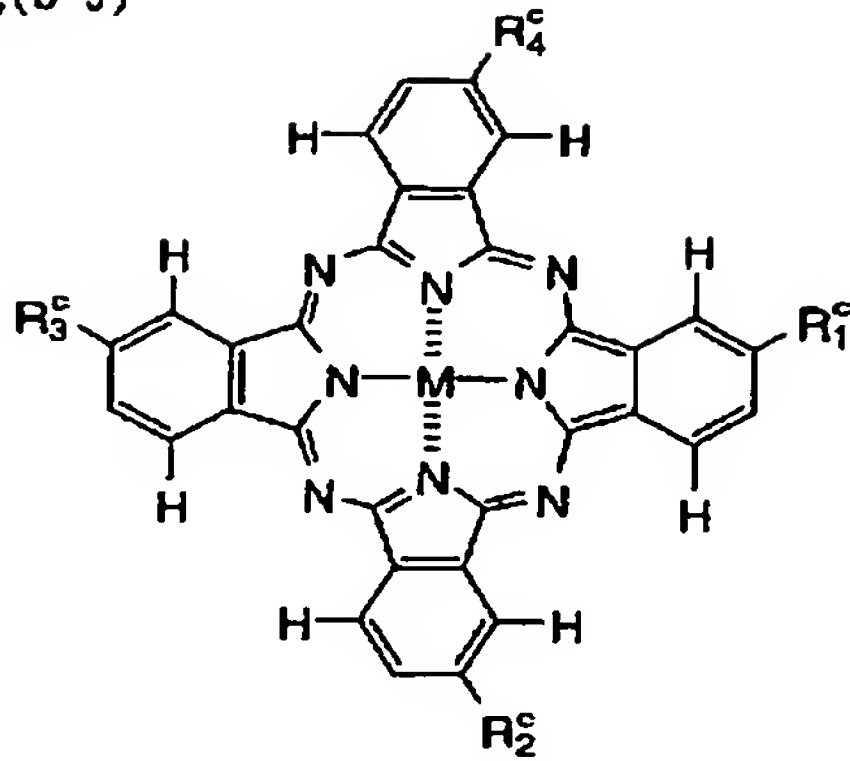
一般式 (c-2)



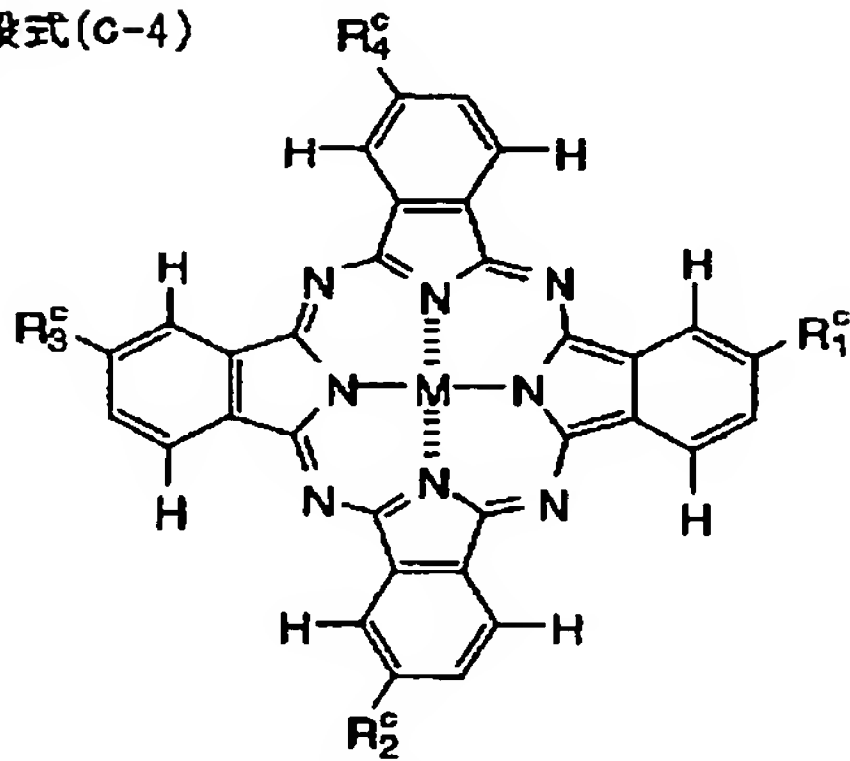
40 【0137】

【化11】

一般式(c-3)



一般式(c-4)



【0138】上記合成法において、X_pとして全て同一

のものを使用すればX¹¹、X¹²、X¹³およびX¹⁴が全く同じ置換基であるβ位置置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、X_pとして異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(C-II)の染料の中でも互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できる為、特に好ましい。

【0139】本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でもα、β-位混合置換型よりはβ-位置置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

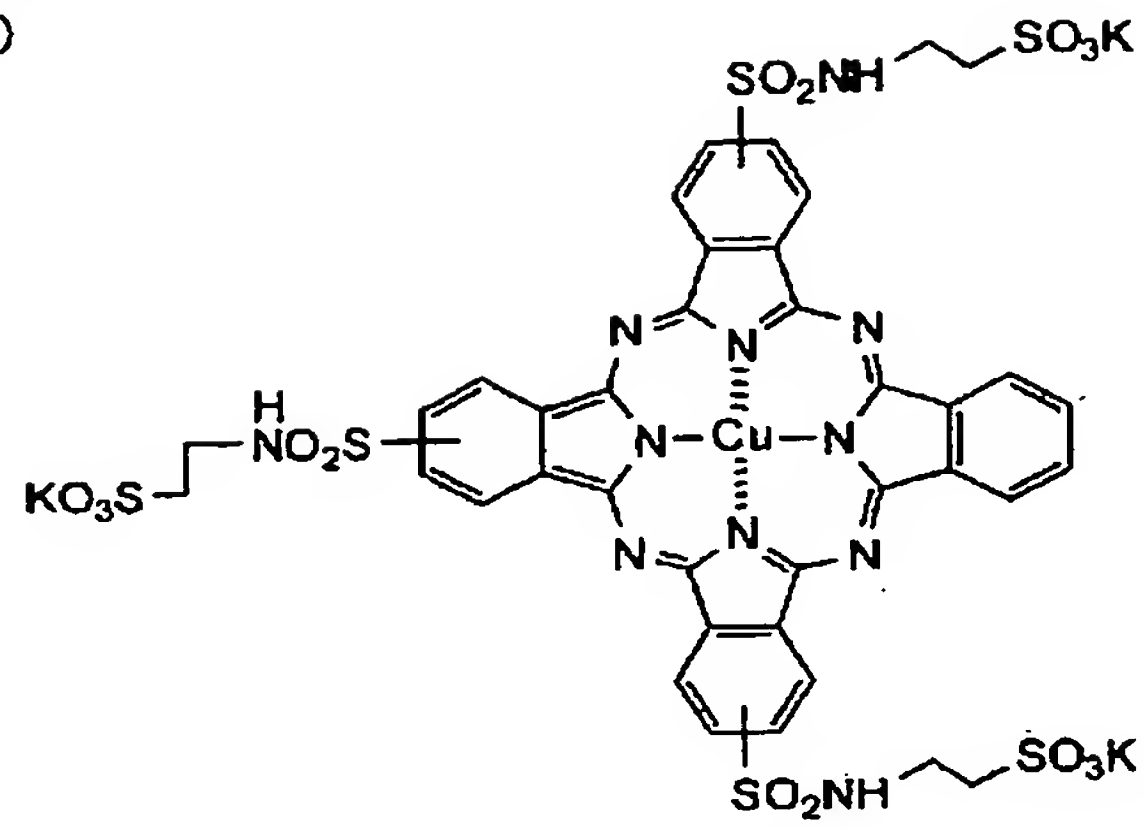
【0140】前記一般式(C-I)および(C-II)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物101~145)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0141】

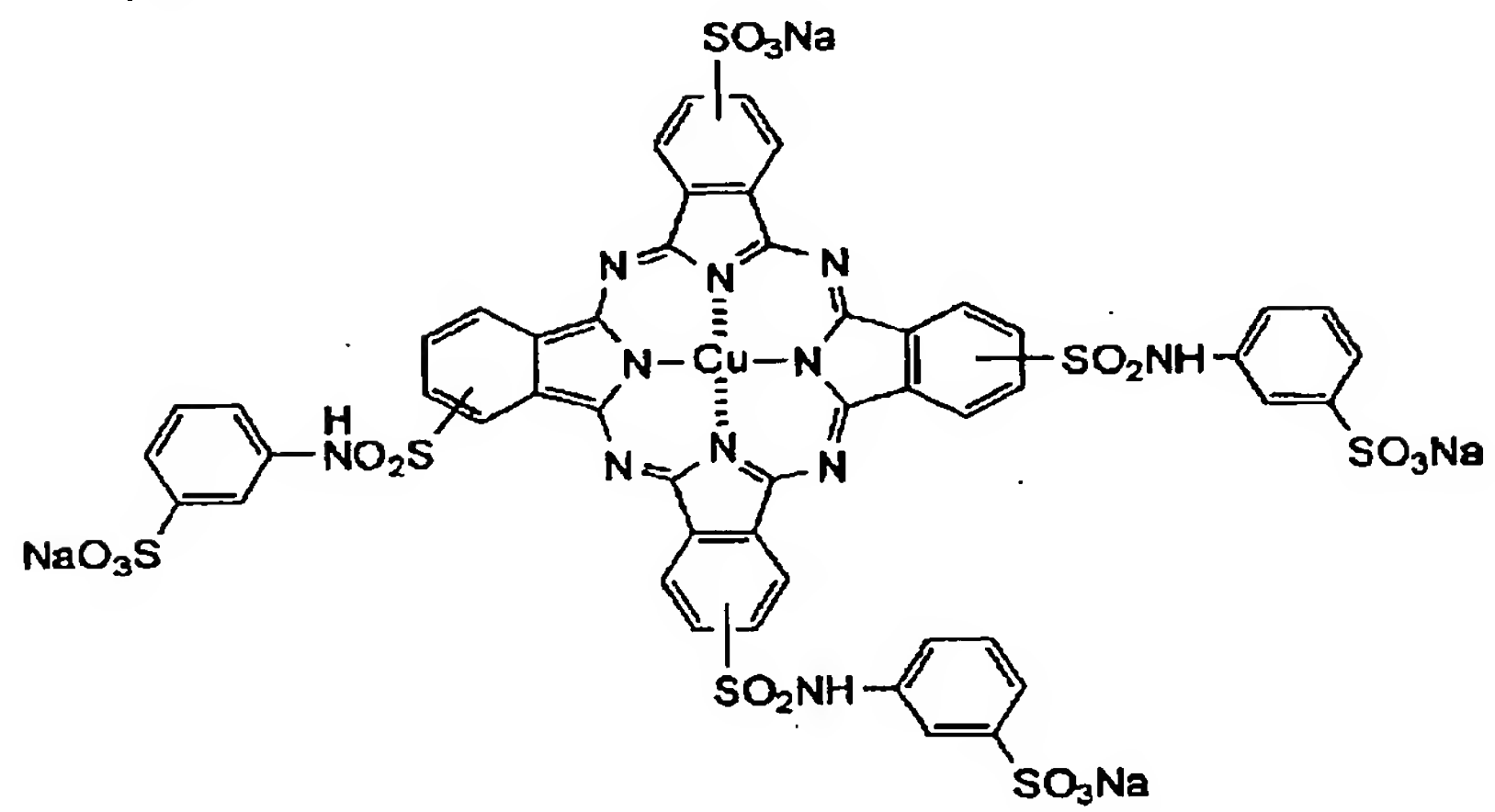
【化12】

例示化合物

(101)



(102)



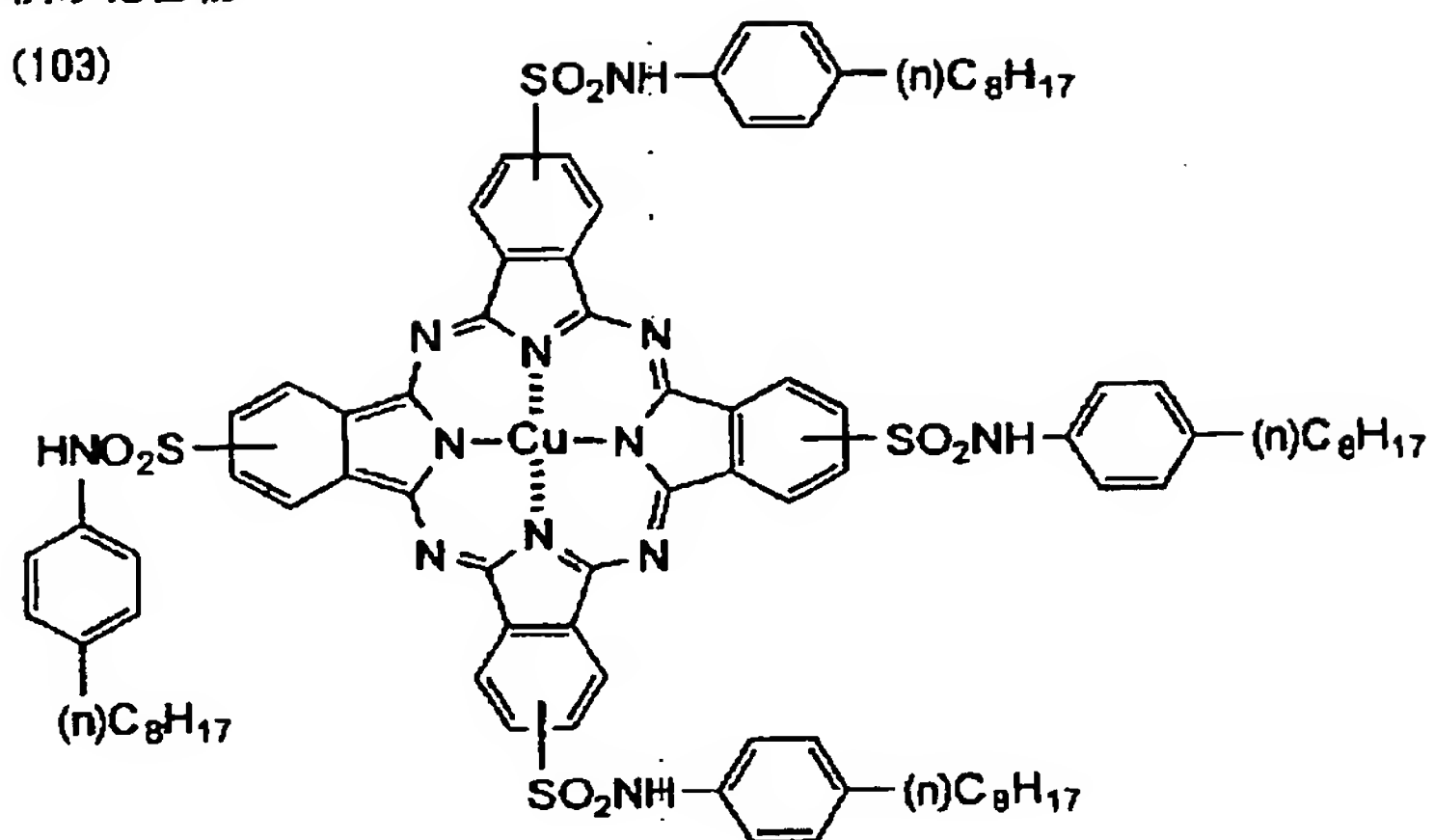
【0142】

【化13】

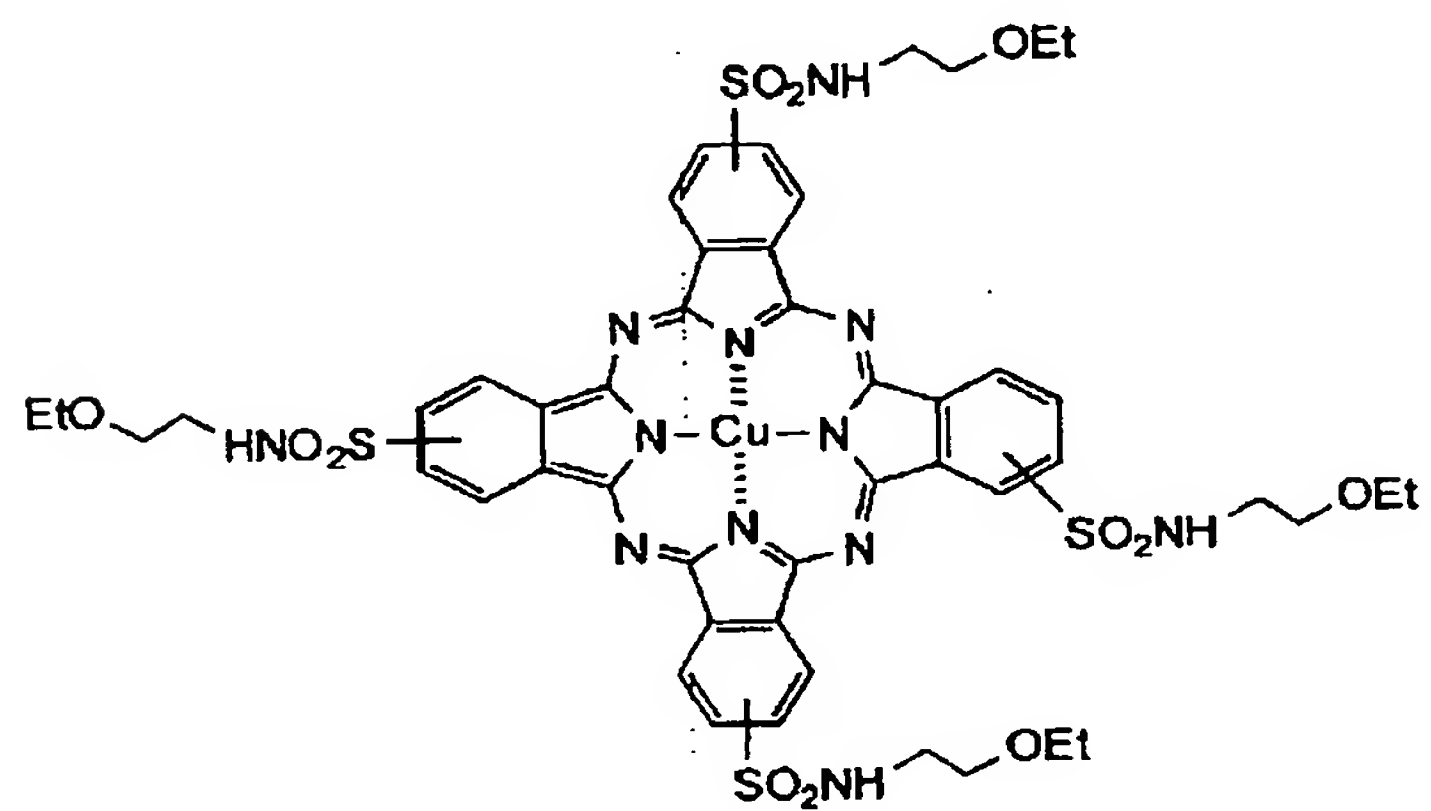
47

例示化合物

(103)



(104)

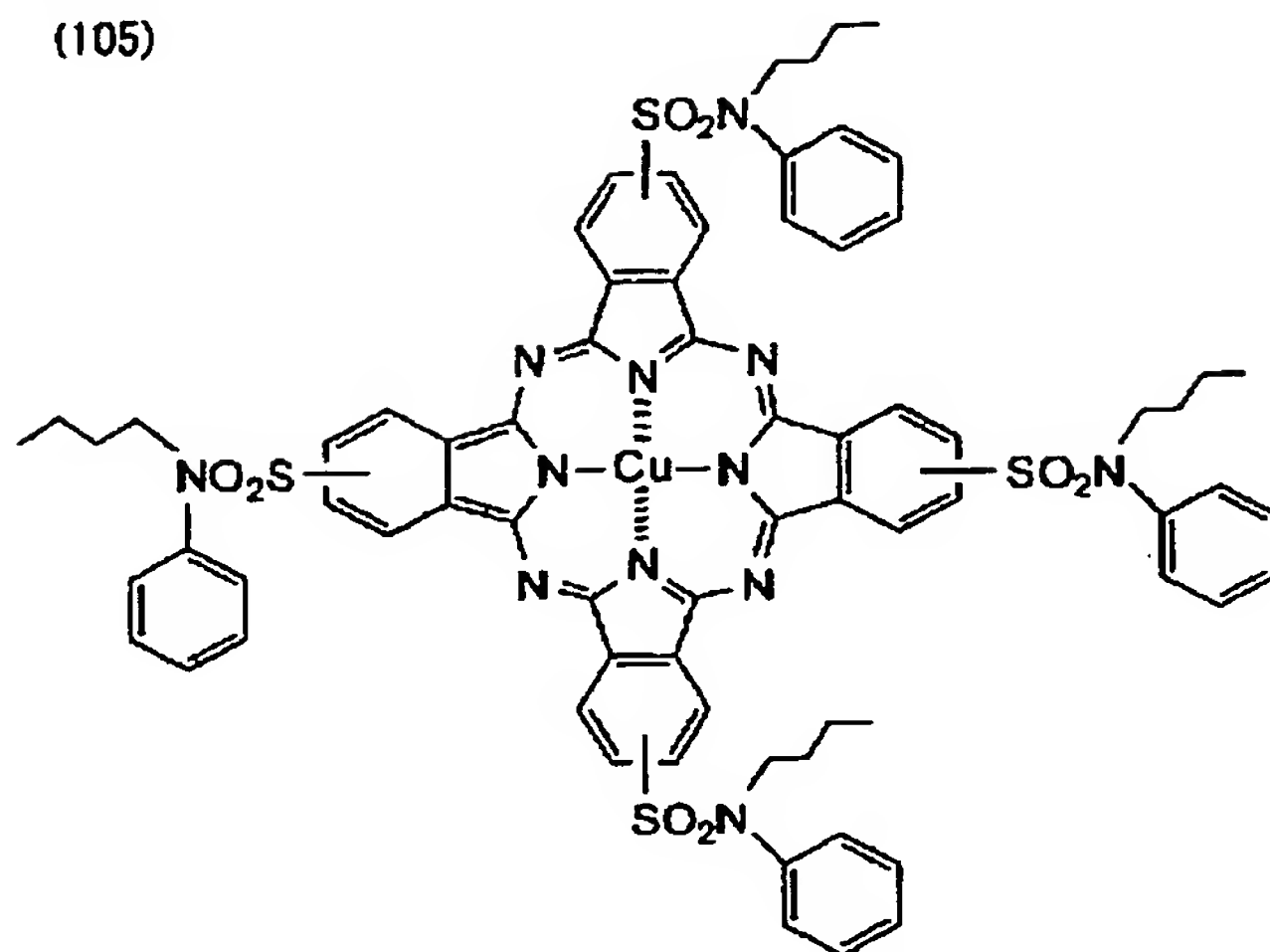


【0143】

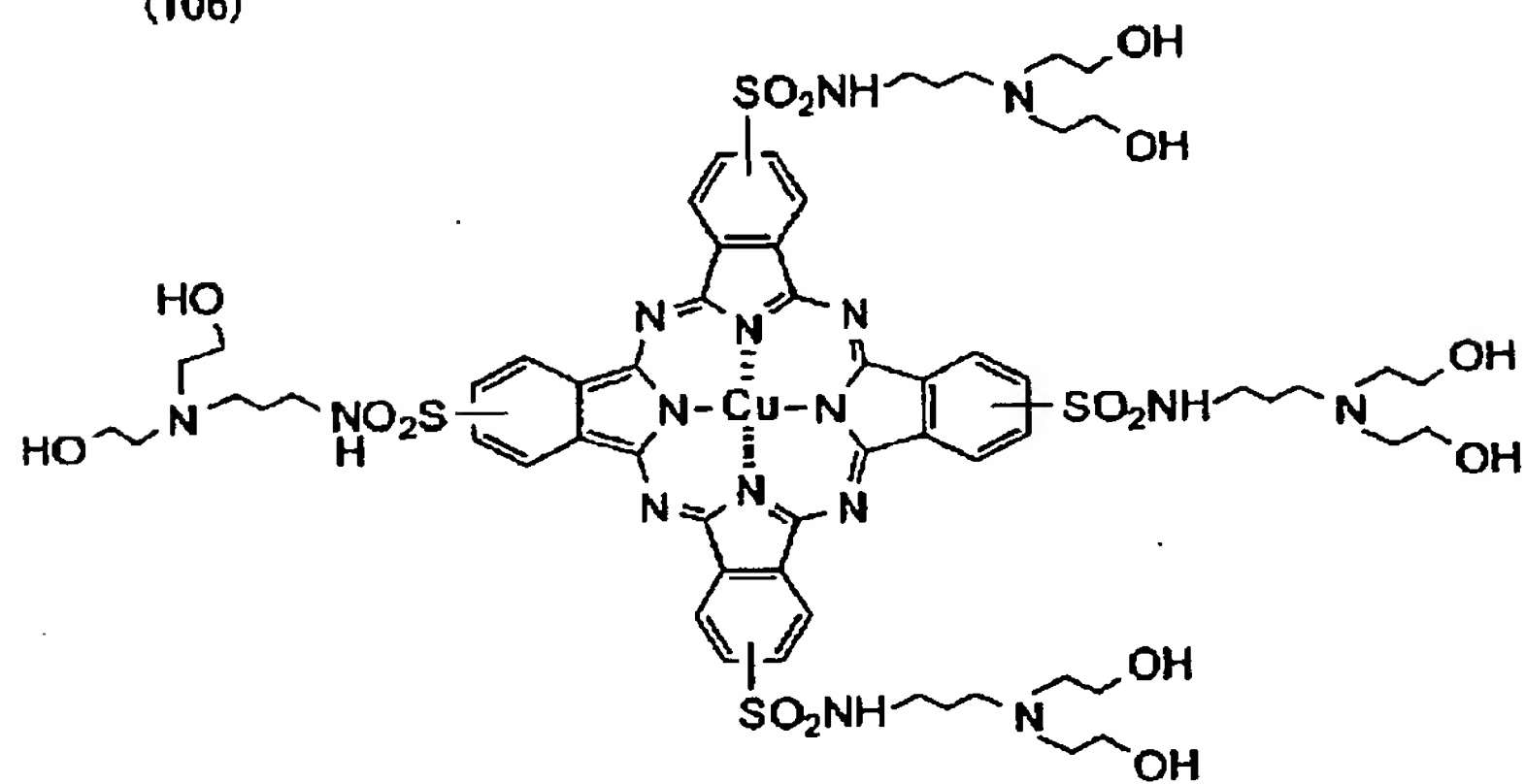
【化14】

49
例示化合物

(105)



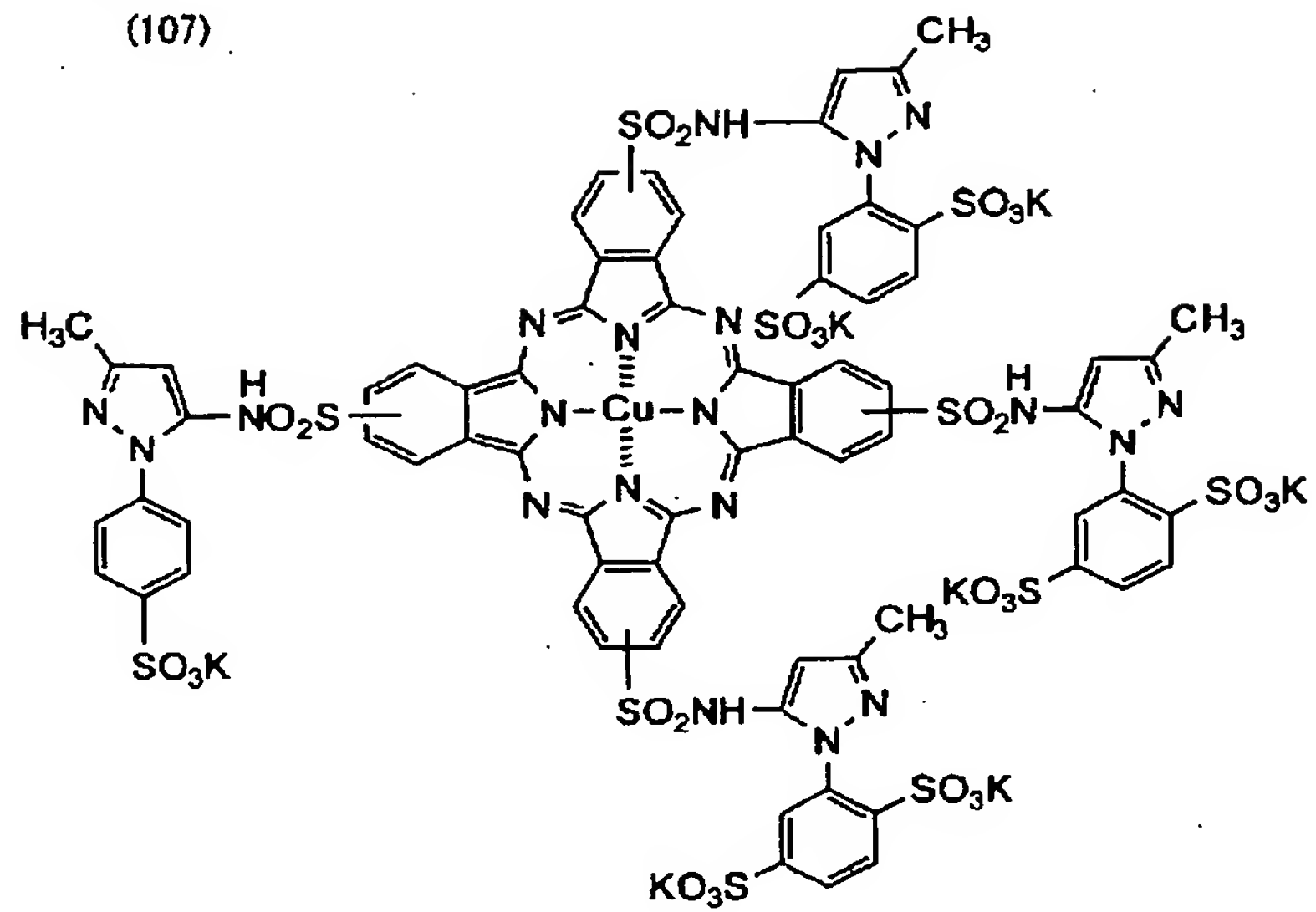
(106)



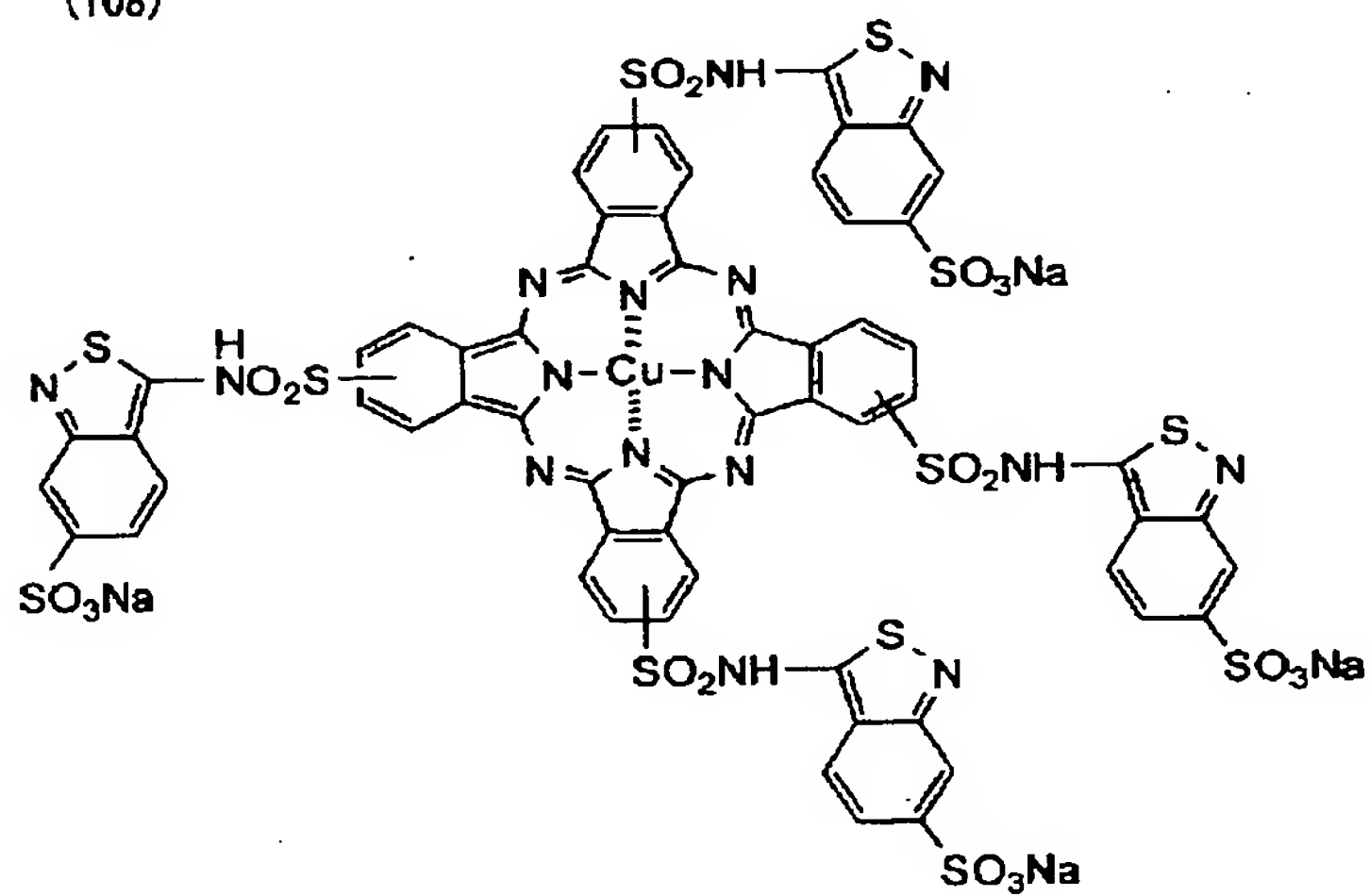
【0144】

30 【化15】

51
 例示化合物
 (107)



(108)

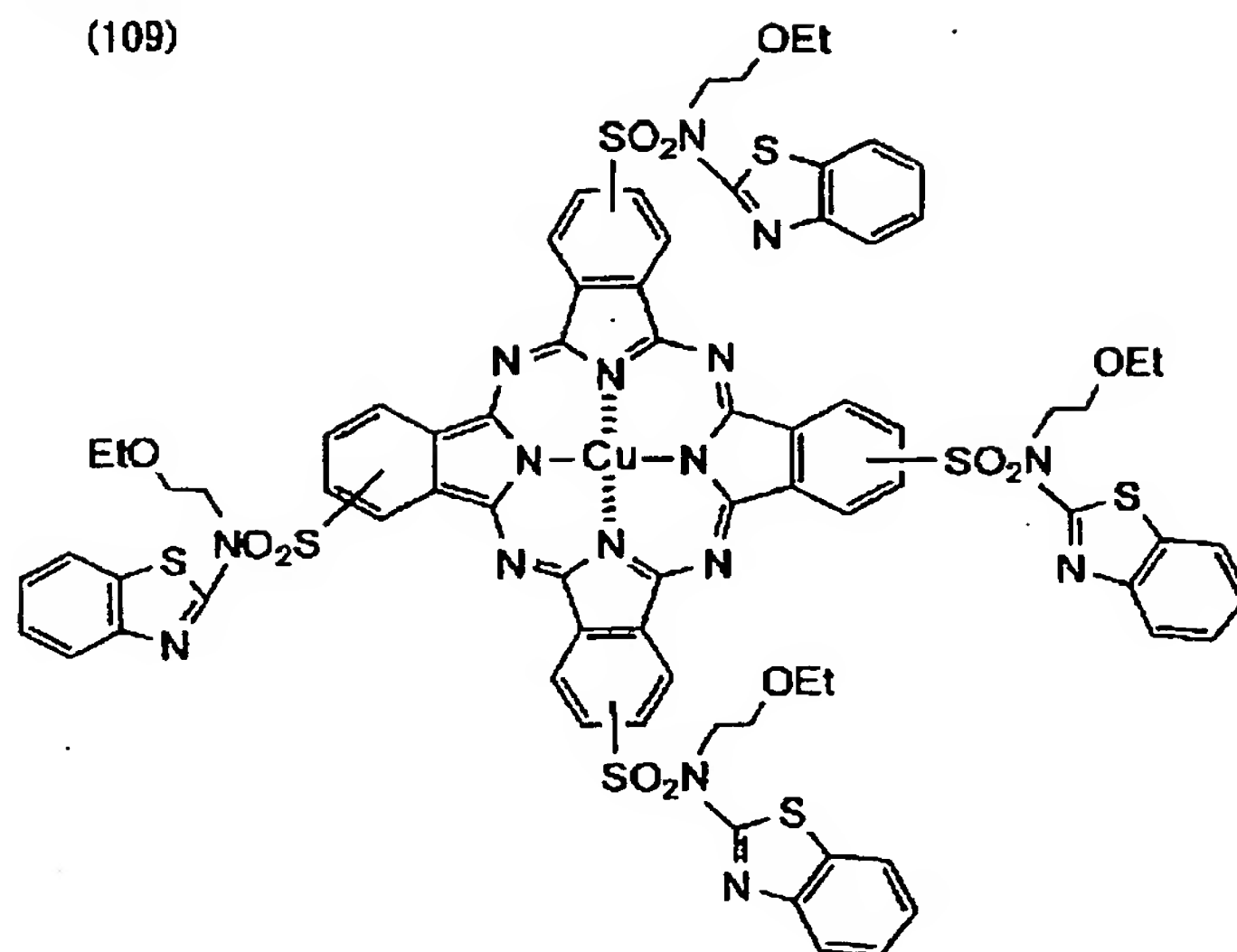


【0145】

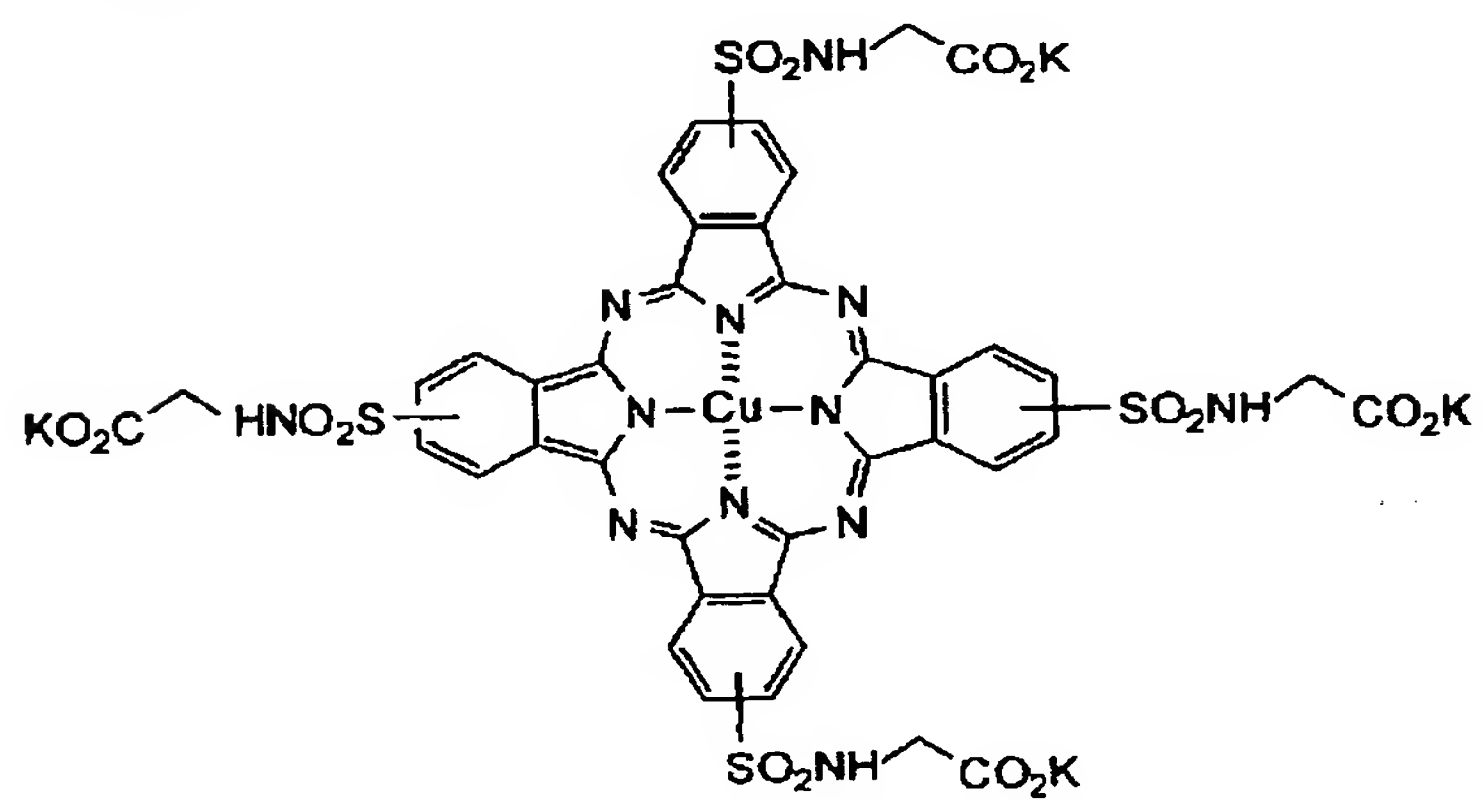
【化16】

53
例示化合物
(109)

54



(110)

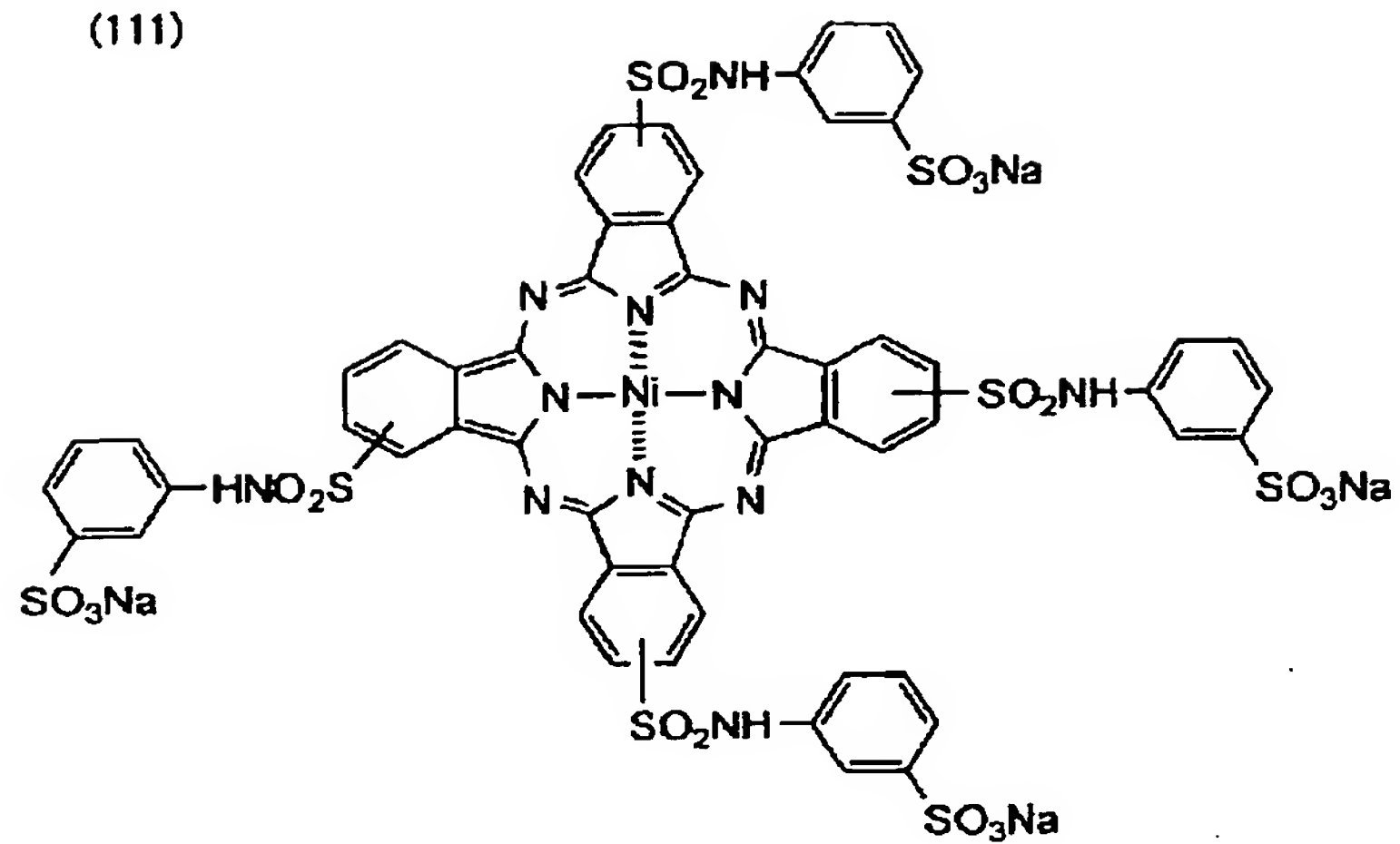


【0146】

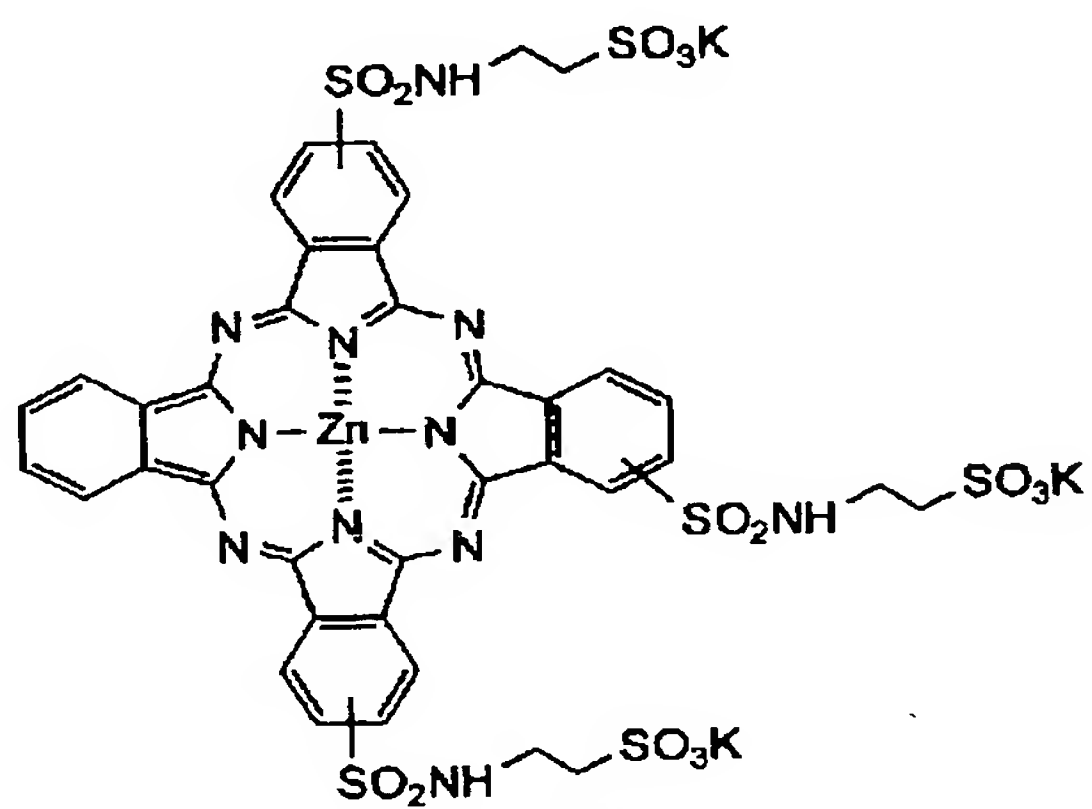
【化17】

例示化合物

(111)

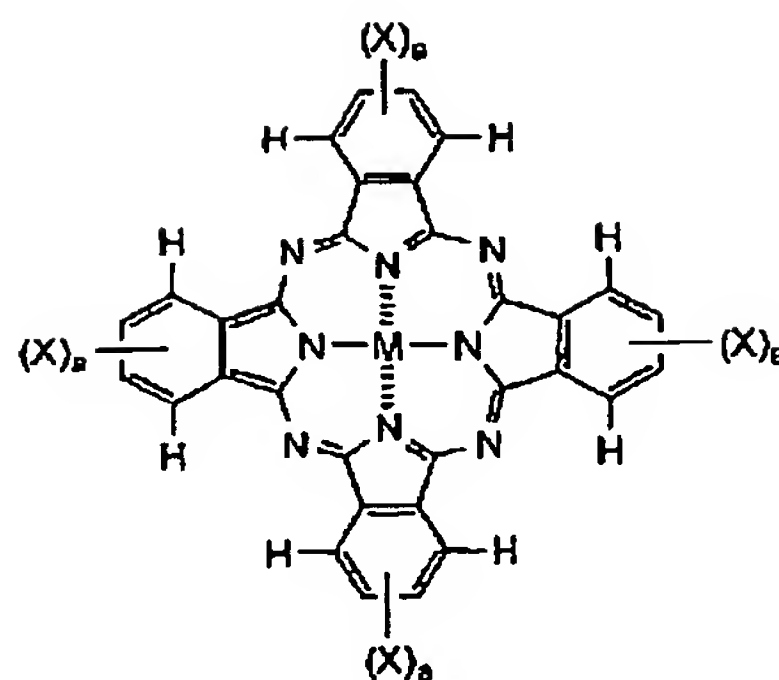


(112)



【0147】

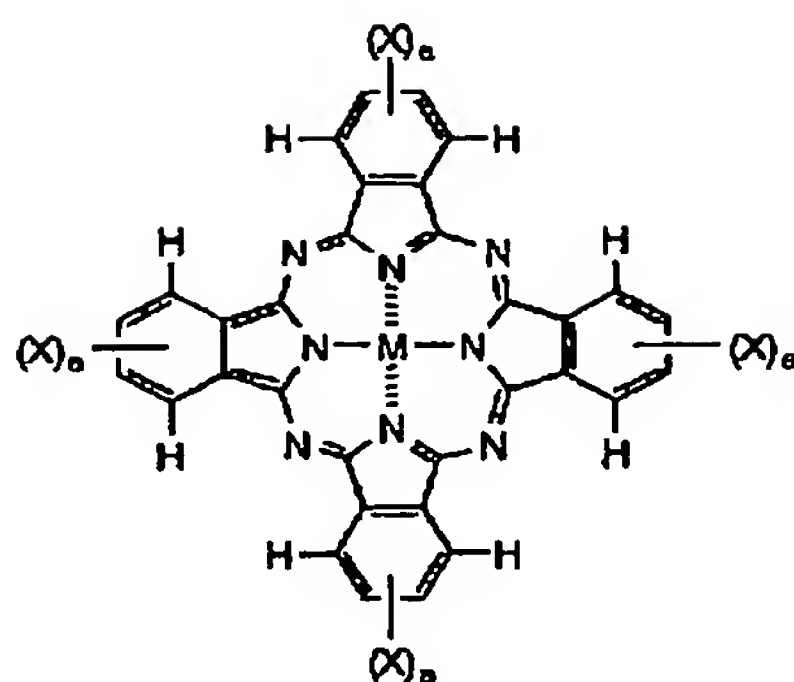
【表14】



化合物 No.	M	X	a
113	Cu		1
114	Cu		1
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	1
116	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$	1
117	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OEt}$	1
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(n)\text{C}_8\text{H}_{17}$	1
119	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{K}$	1
120	Cu		1

【0148】

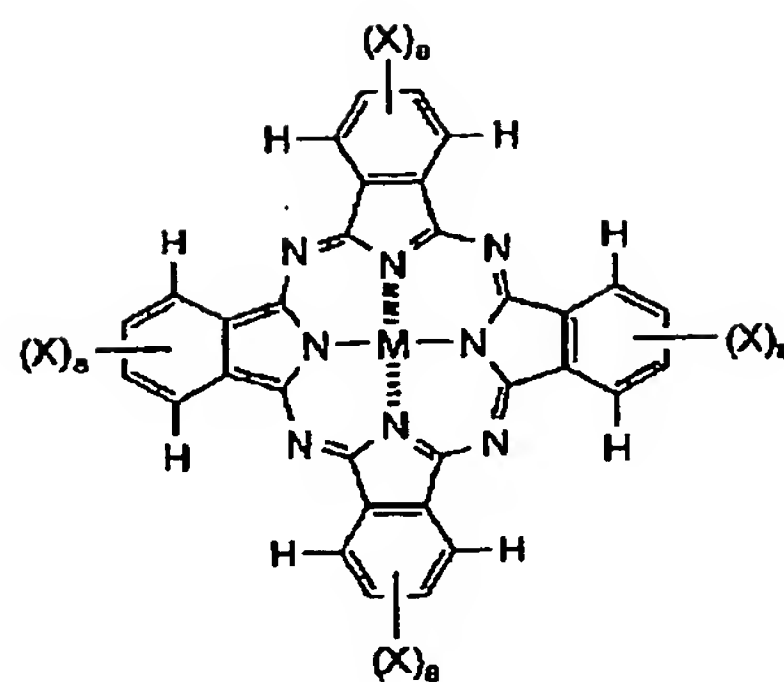
【表15】



化合物 No.	M	X	a
121	Cu		1
122	Cu		1
123	Zn		1
124	Zn		1
125	Zn		1
126	Ni		1
127	Ni		1
128	Ni		1

【0149】

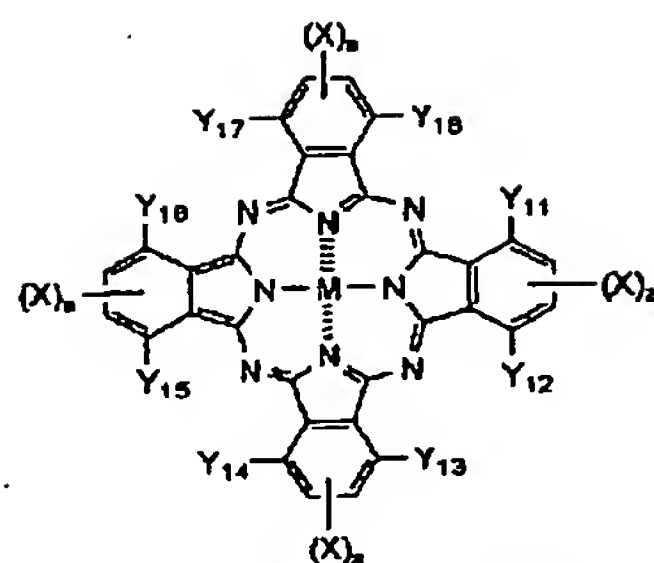
【表16】



化合物 No.	M	X	a
129	Cu		1
130	Cu		1
131	Cu		1
132	Cu		1
133	Cu		1
134	Cu		1
135	Cu		1
136	Cu		1

【0150】

【表 17】



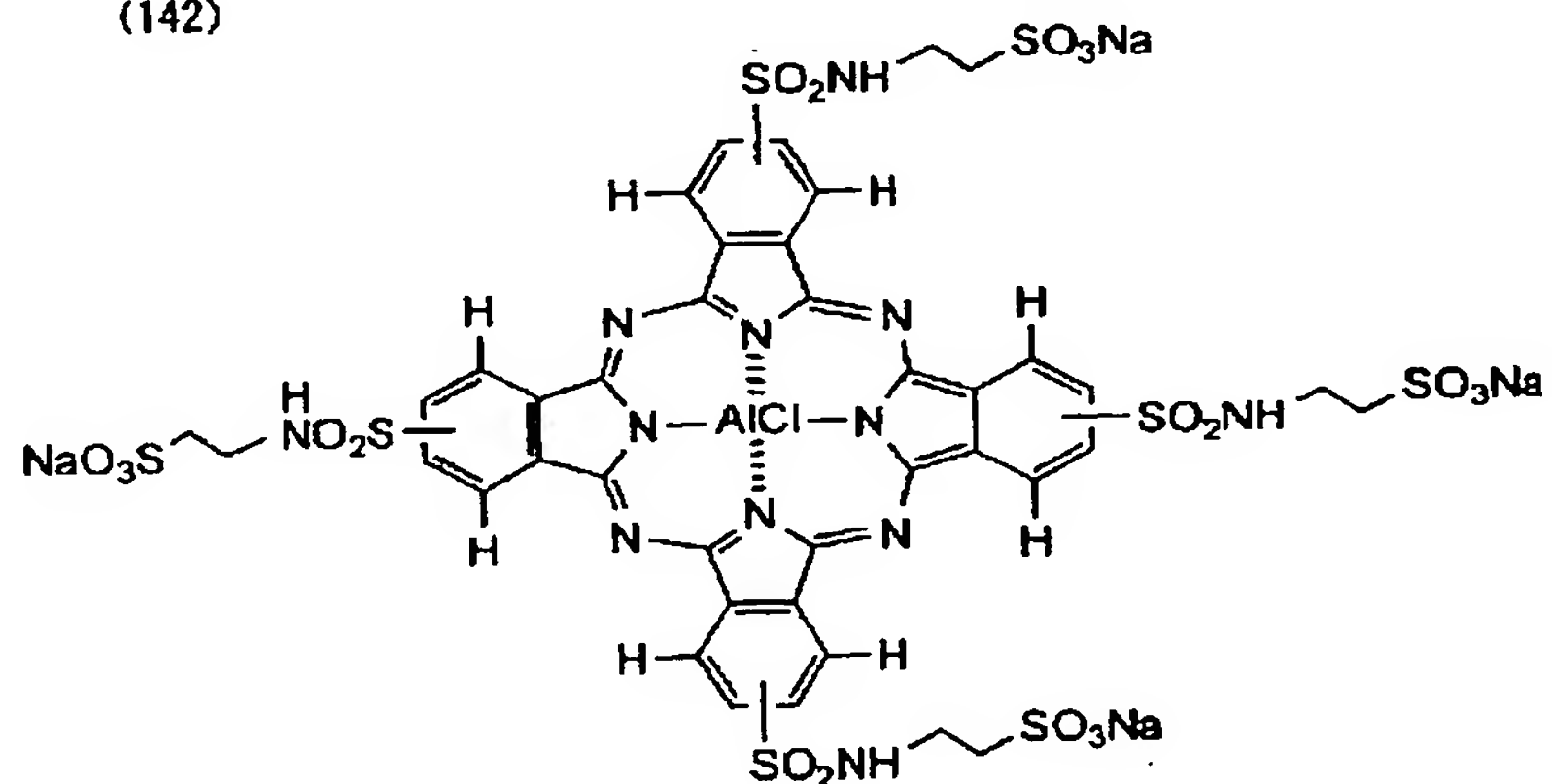
※表中、 (Y_{11}, Y_{12}) 、 (Y_{13}, Y_{14}) 、 (Y_{15}, Y_{16}) 、 (Y_{17}, Y_{18}) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}	a
137	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
138	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
139	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
140	Cu		Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
141	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1

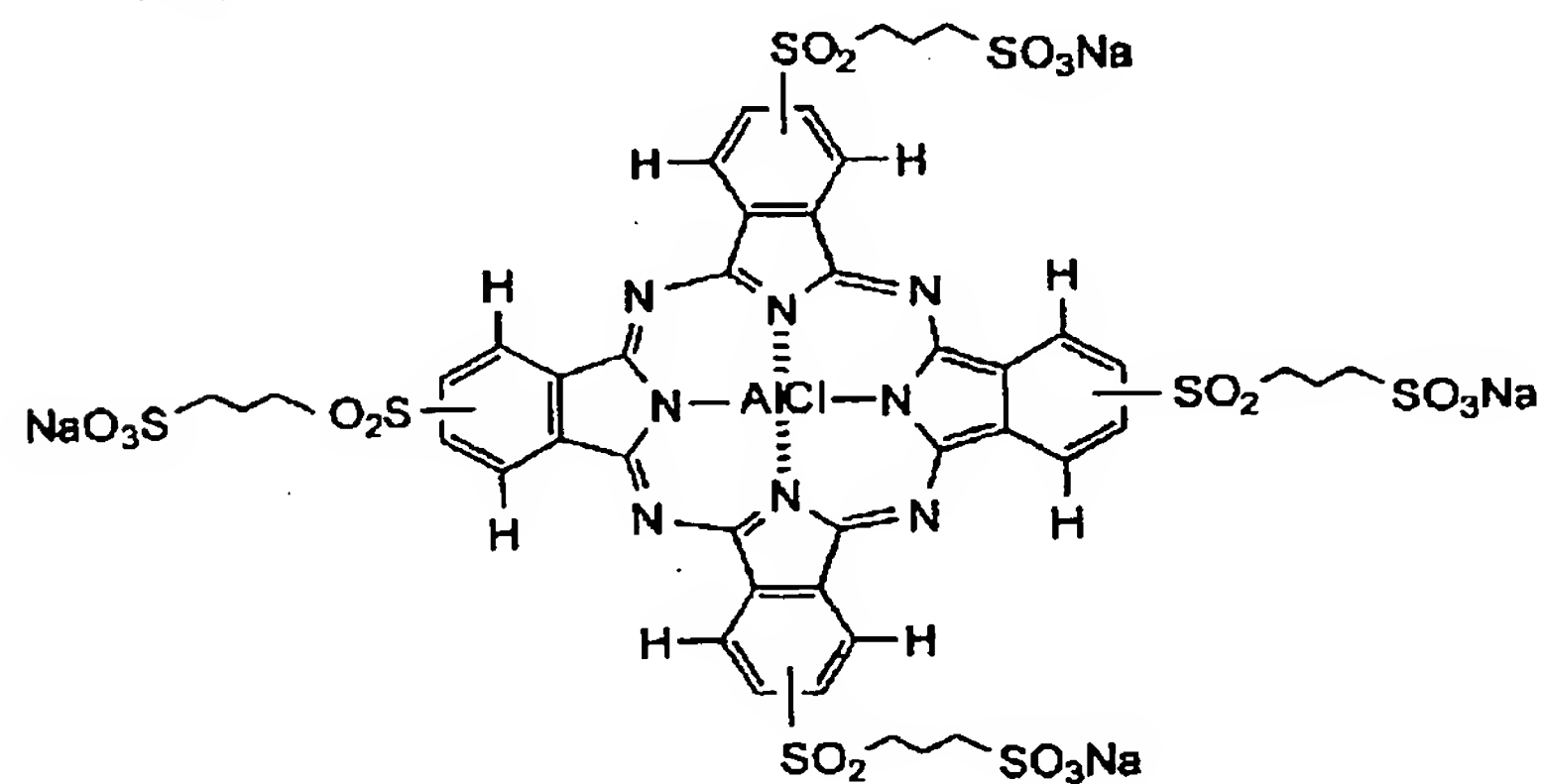
【0151】

* * 【化18】

(142)

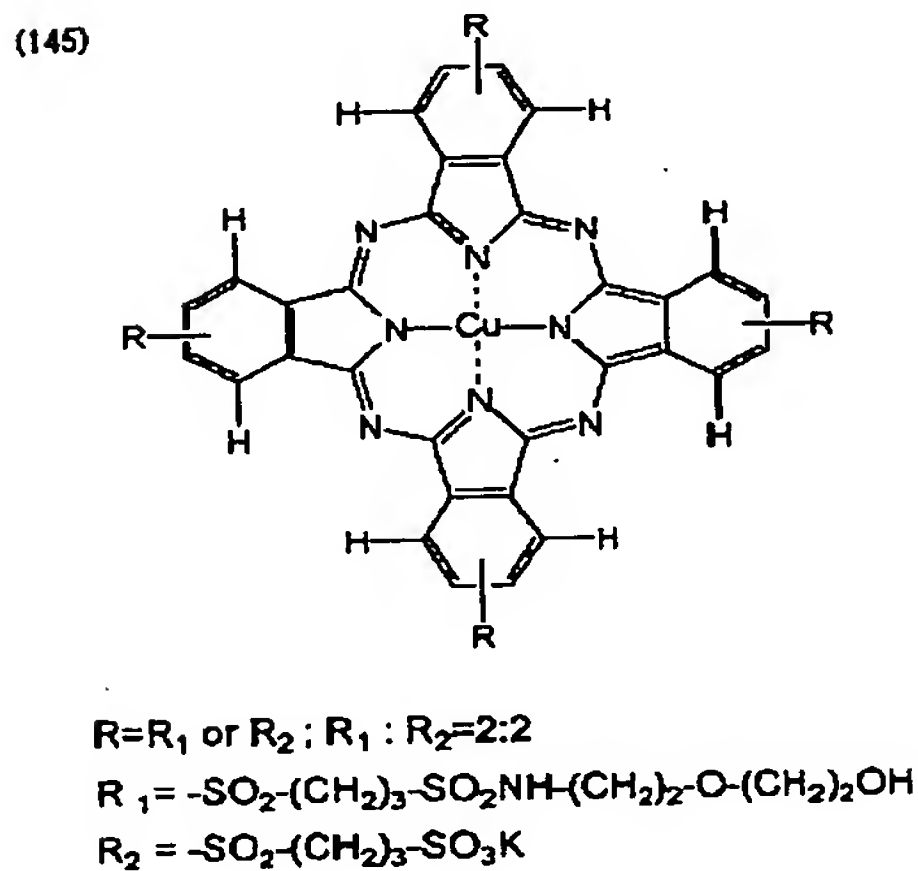
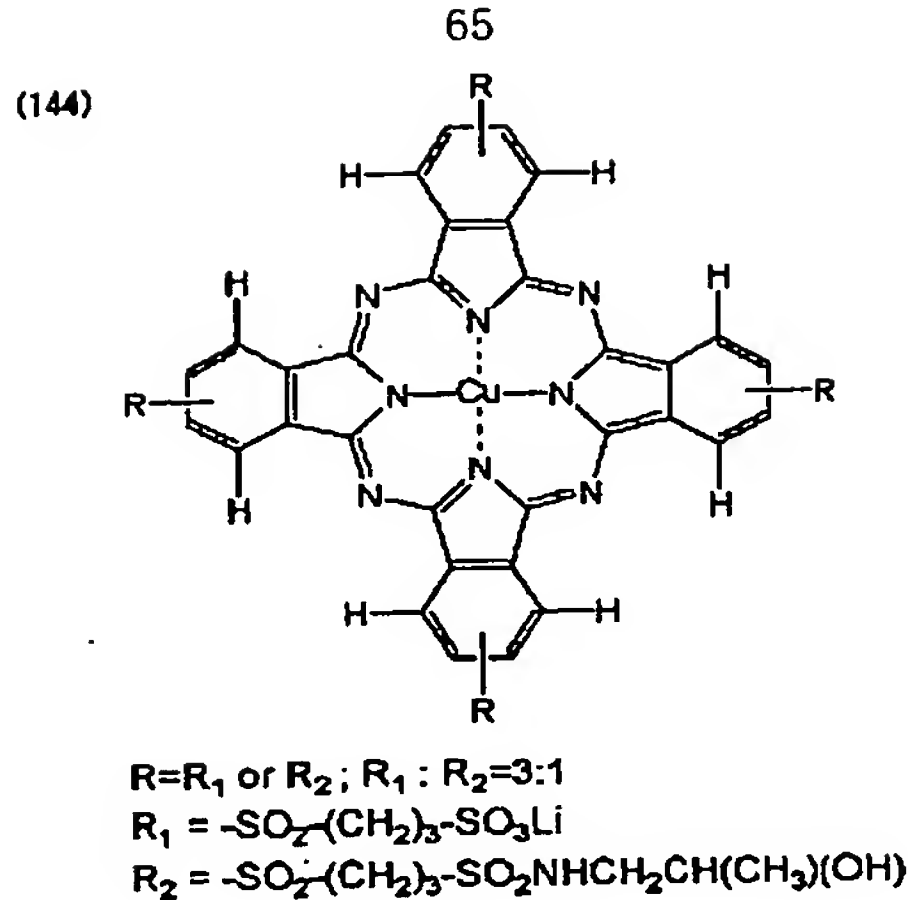


(143)



【0152】

50 【化19】



【0153】前記一般式(C-I)で表されるフタロシアン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式(C-II)で表されるフタロシアン染料は、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0154】〈イエローインク〉また、本発明では、イエローインクとして、上記一般式(Y-I)で表される着色剤を含有することが好ましい。

【0155】一般式(Y-I)中、 A^{11} および B^{11} は各々独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(Y-I)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0156】前記一般式(Y-I)で表される色素は、光堅牢性が良好であるとともに、色相が良好であるという特長を有する。前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、特にイエロー色素は、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を示す。前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、イエロー色素が好ましく、さらに、水溶液の吸収スペクトルの λ_{max} が390nmから470nmにあり、 λ_{max} (nm)の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max}+70$ (nm)の吸光度 $I(\lambda_{max}+70)$ との

比 $\{I(\lambda_{max}+70)/I(\lambda_{max})\}$ が、0.2以下であるイエロー色素が好ましく、0.1以下がより好ましい。

【0157】前記一般式(Y-I)中、 A^{11} および B^{11} は各々独立して、置換されてもよい複素環基を表す。前記複素環基の置換基としてはイオン性親水性基が含まれる。前記複素環基としては、5員環または6員環から構成された複素環基が好ましく、単環構造であっても、2以上の環が縮合した多環構造であってもよい。また、前記複素環基としては、N、O、S原子のいずれかを少なくとも含む複素環基が好ましい。

【0158】前記一般式(Y-I)において、 A^{11} で表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

【0159】 B^{11} で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナズリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0160】 A^{11} および B^{11} に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ア

ルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリアルスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリアルスルフィニル基、アルキル及びアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

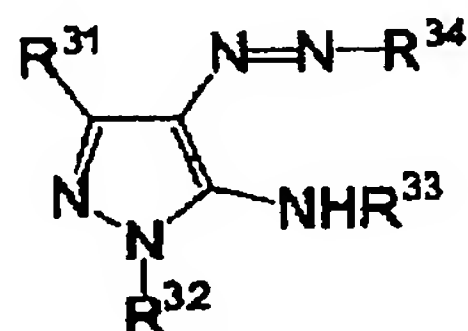
【0161】前記一般式(Y-I)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。前記色素は、分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、前記色素は分子中に、2種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等)が含まれる。

【0162】前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、下記一般式(Y-II)、下記一般式(Y-III)および下記一般式(Y-IV)で表される色素は、色相および光堅牢性がより良好であるので好ましい。

【0163】

【化20】

一般式(Y-II)

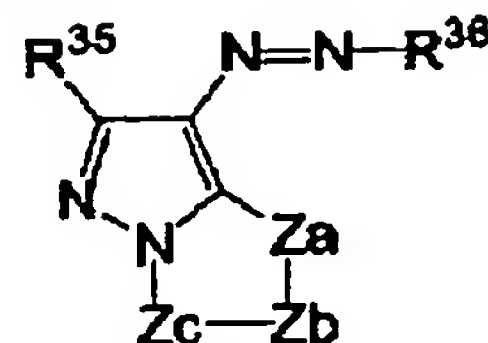


【0164】一般式(Y-II)中、 R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{34} は複素環基を表す。但し、一般式(Y-II)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0165】

【化21】

一般式(Y-III)

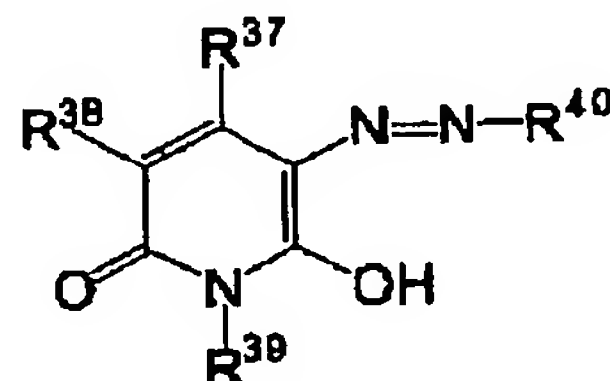


【0166】一般式(Y-III)中、 R^{35} は水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R^{41})=$ を表し、 Zb および Zc は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R^{41})=$ を表し、 R^{41} は水素原子または非金属置換基を表し、 R^{36} は複素環基を表す。但し、一般式(Y-III)で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0167】

【化22】

一般式(Y-IV)



【0168】一般式(Y-IV)中、 R^{37} および R^{39} は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{38} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{40} は複素環基を表す。但し、一般式(Y-IV)で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0169】前記一般式(Y-II)、(Y-III)および(Y-IV)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、またはイオン性親水性基を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイ

オン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

【0170】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

【0171】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニル、および*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。

【0172】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよび*p*-トリルチオが含まれる。

【0173】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリ

ウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0174】前記一般式（Y-IV）中、 R^{38} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0175】 R^{38} が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。 R^{38} が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0176】 R^{38} が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。 R^{38} が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。

【0177】 R^{38} が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、*p*-メトキシフェノキシおよび*o*-メトキシフェノキシが含まれる。 R^{38} が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアシルアミノ基が好ましい。前記

置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0178】 R^{38} が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。10 R^{38} が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0179】 R^{38} が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。 R^{38} が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。20

【0180】 R^{38} が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオ基が含まれる。 R^{38} が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。30

【0181】 R^{38} が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。 R^{38} が表す置

換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0182】 R^{38} が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。 R^{38} が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至12のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

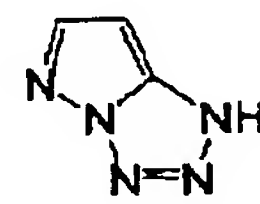
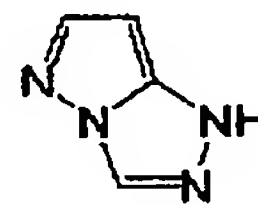
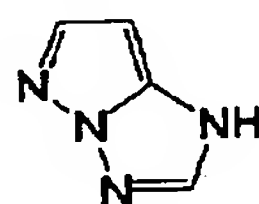
【0183】 R^{38} が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1乃至6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。 R^{38} が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

【0184】 R^{38} が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0185】前記一般式(Y-III)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R^{41})=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R^{41})=を表し、 R^{41} は水素原子または非金属置換基を表す。 R^{41} が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、 R^{31} が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(Y-III)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

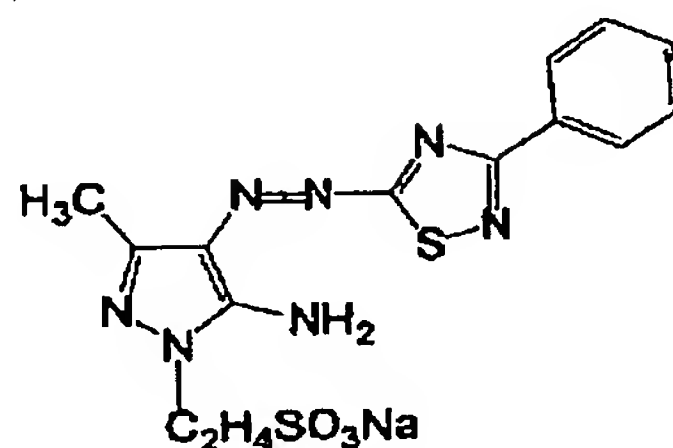
【0186】

【化23】

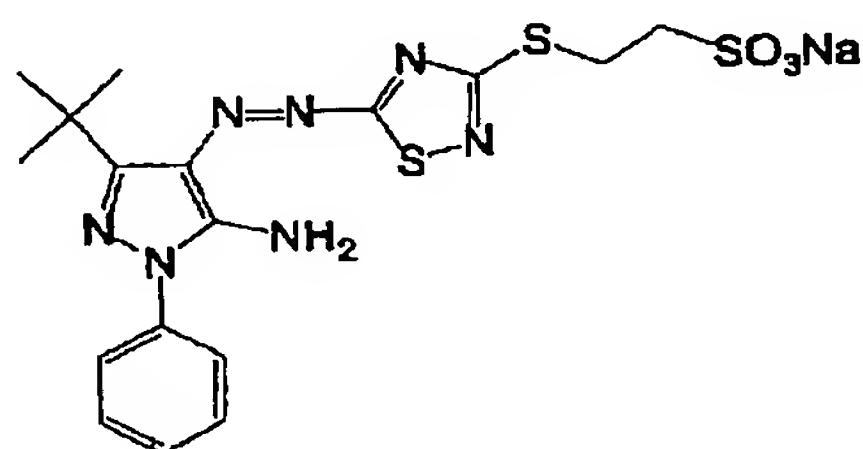


【0187】前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) 中の、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} がイオン性親水性基である色素の他、前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) 中の、 R^{31} ~ R^{41} がさらにイオン性親水性基を置換基として有する色素が含まれる。この様に、前記色素は分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、前記色素は分子中に、2種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウム*

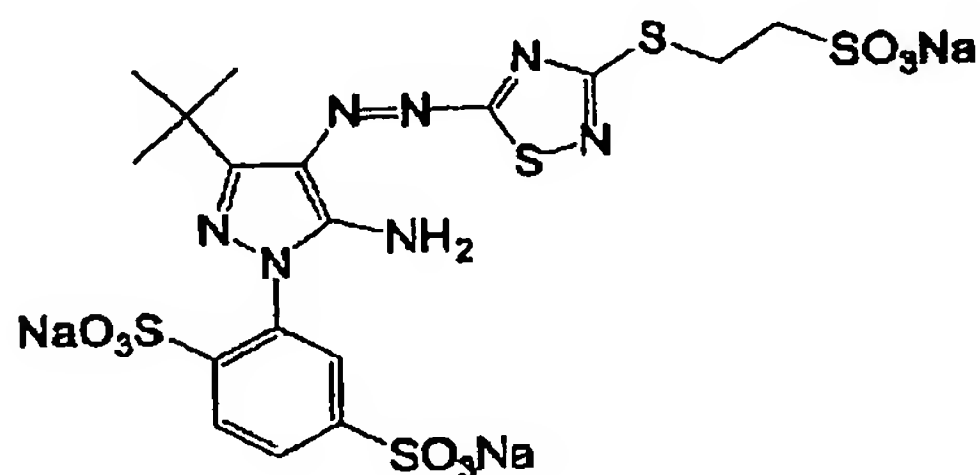
Y1-1



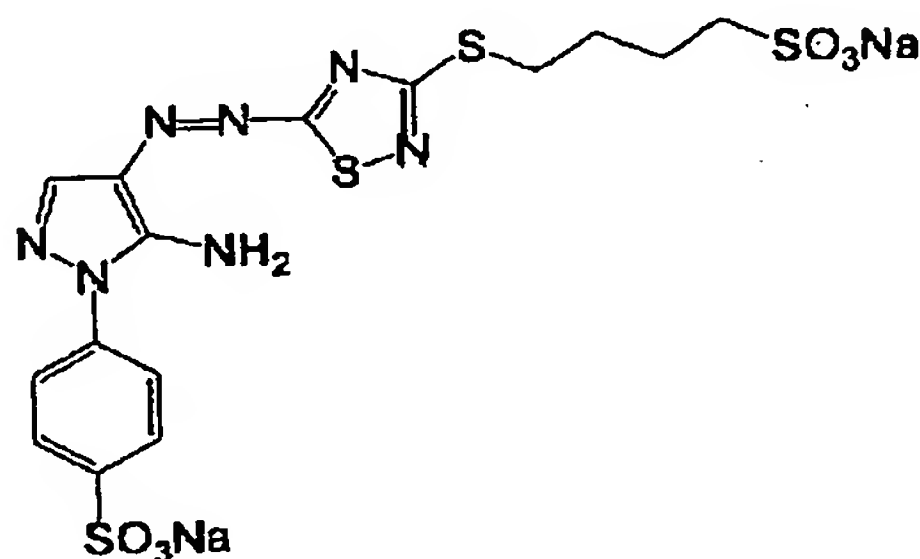
Y1-2



Y1-3



Y1-4



*イオン、カリウムイオン等) および有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等) が含まれる。対イオンの中でも、アルカリ金属塩が好ましい。

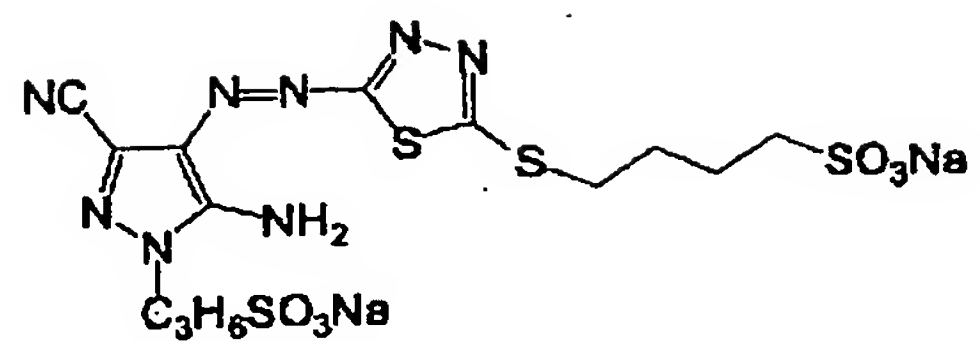
【0188】以下に、一般式 (Y-I) で表される色素の具体例 (一般式 (Y-II) で表される色素の具体例 (Y1-1 ~ Y1-16)、一般式 (Y-III) で表される色素の具体例 (Y2-1 ~ Y2-20)、および一般式 (Y-IV) で表される色素の具体例 (Y3-1 ~ Y3-12)、更に Y-101 ~ Y-155 を示すが、本発明に用いられる色素は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は、特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号を参考に合成できる。

【0189】

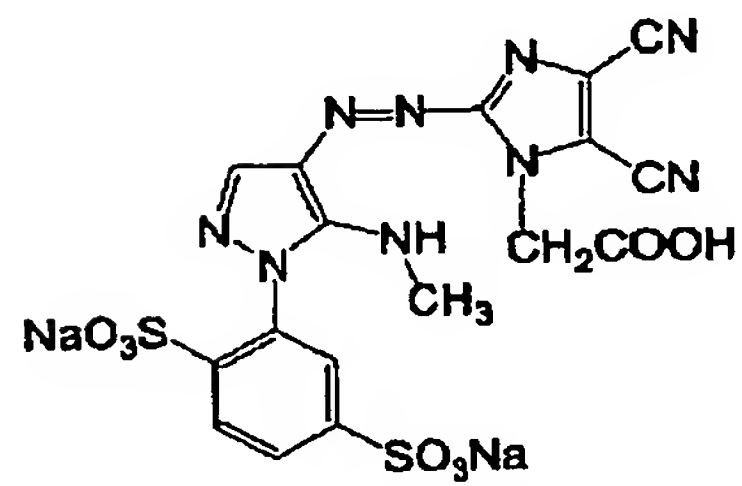
【化 24】

75

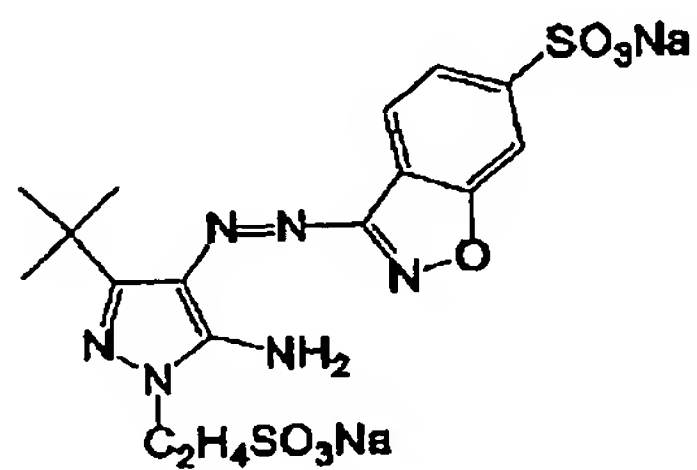
Y1-5



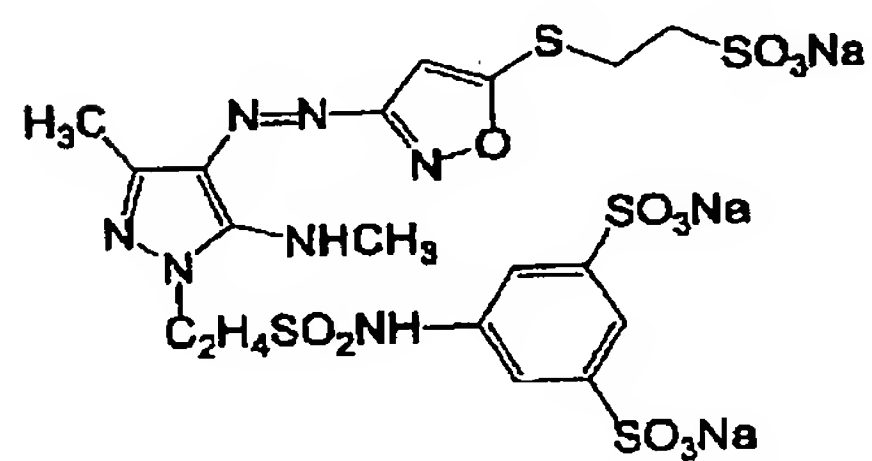
Y1-6



Y1-7



Y1-8

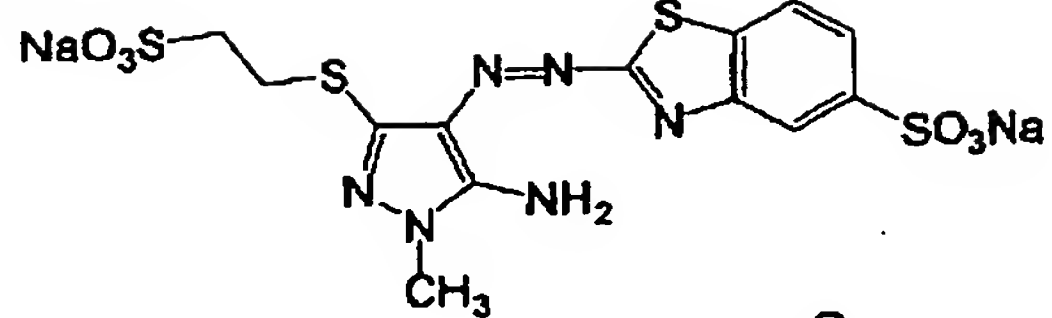


【0191】

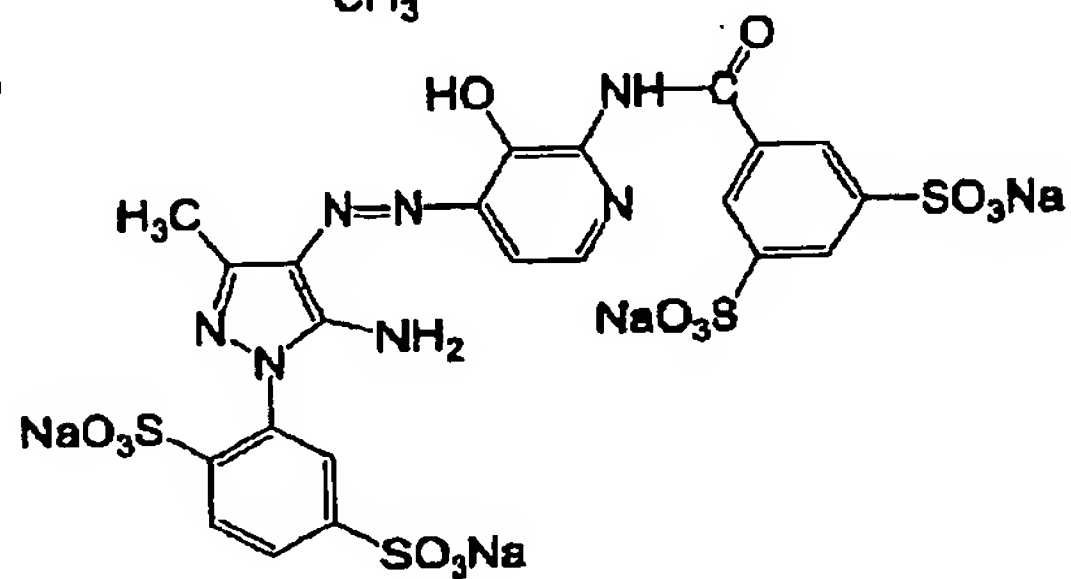
30 【化26】

77

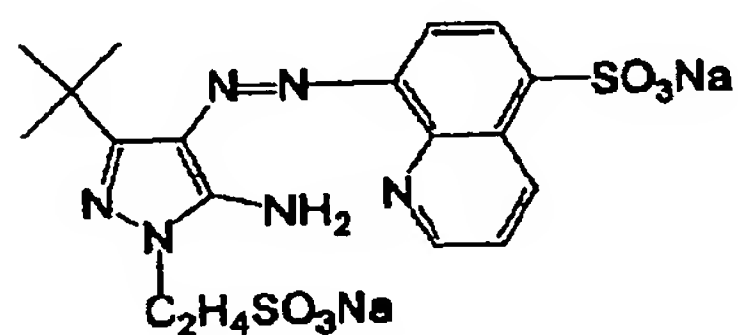
Y1-9



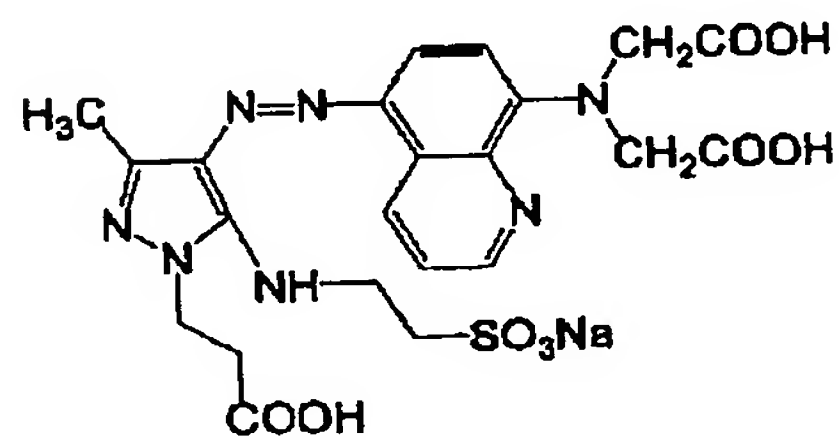
Y1-10



Y1-11



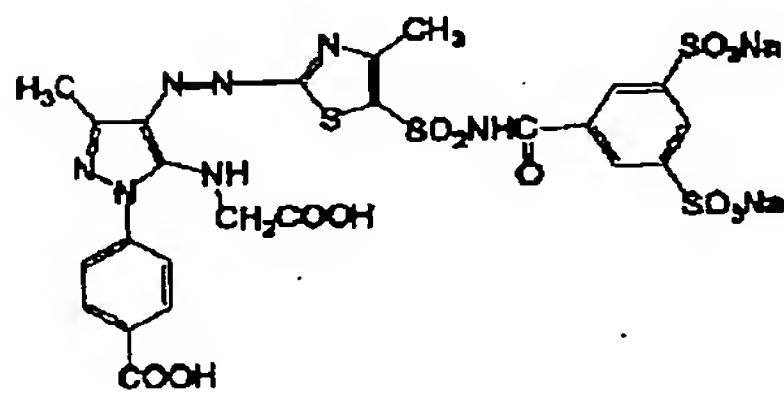
Y1-12



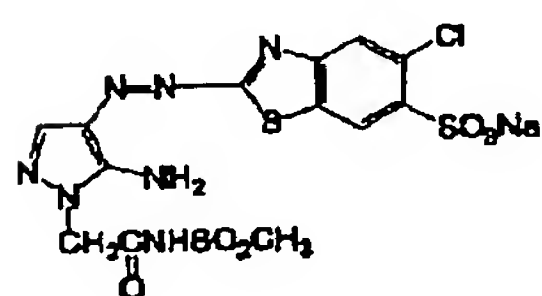
* * 【化 27】

【0192】

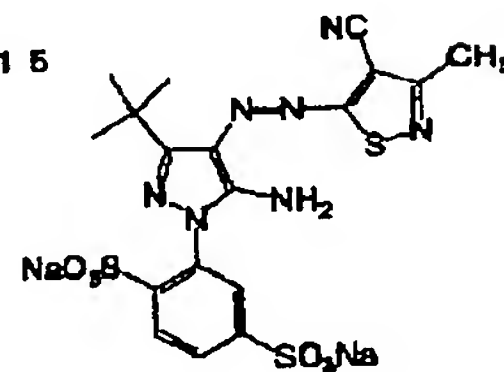
Y1-13



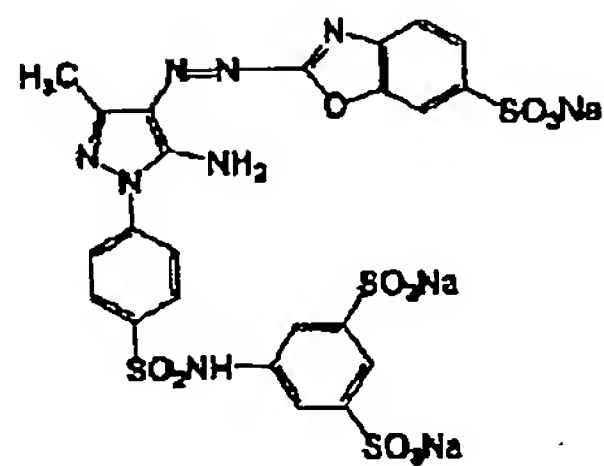
Y1-14



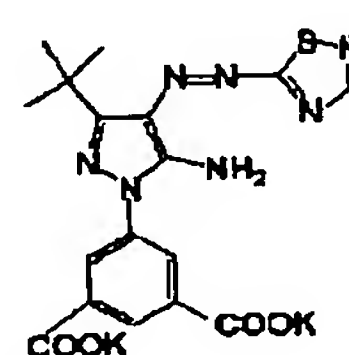
Y1-15



Y1-16



Y1-17

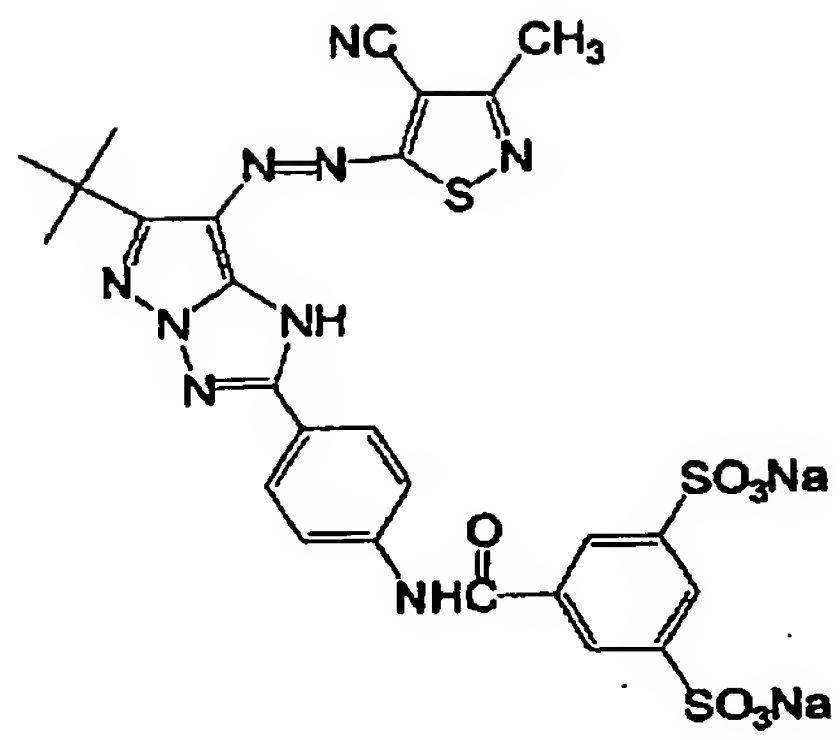


【化 28】

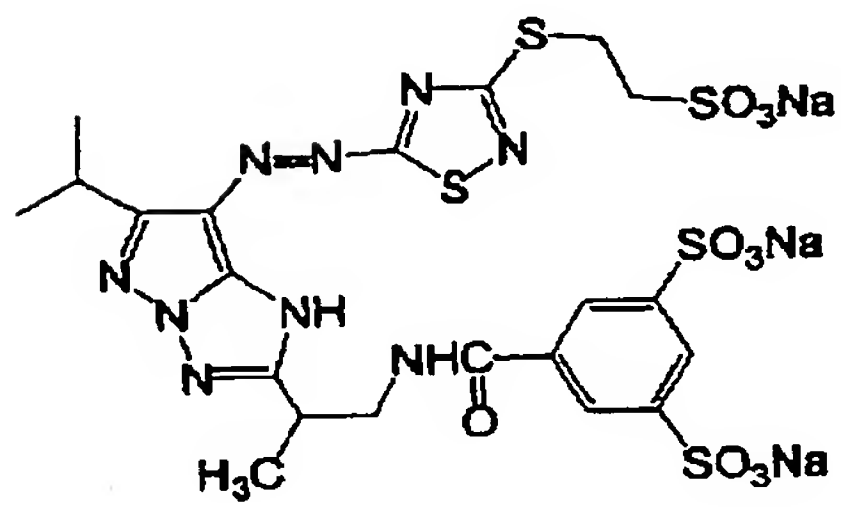
【0193】

79

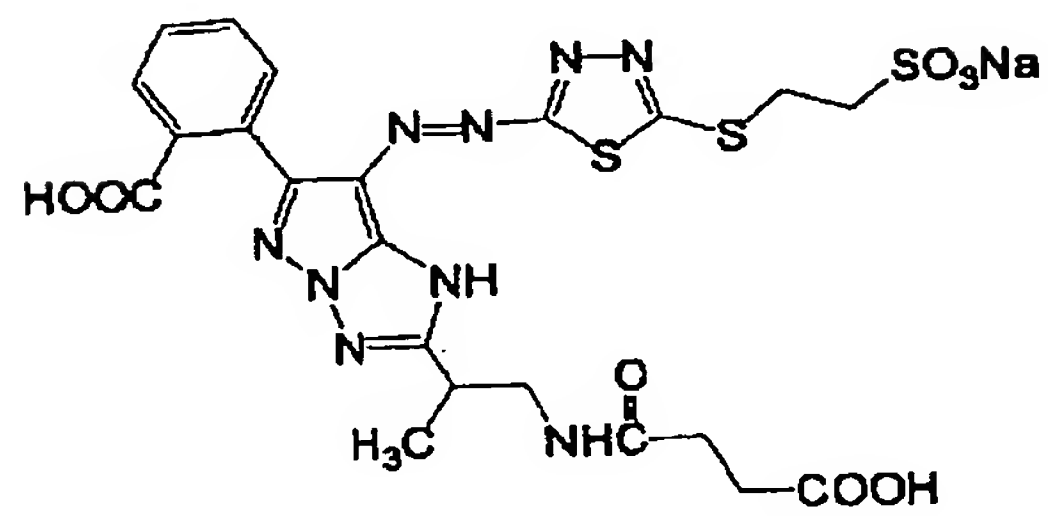
Y2-1



Y2-2



Y2-3

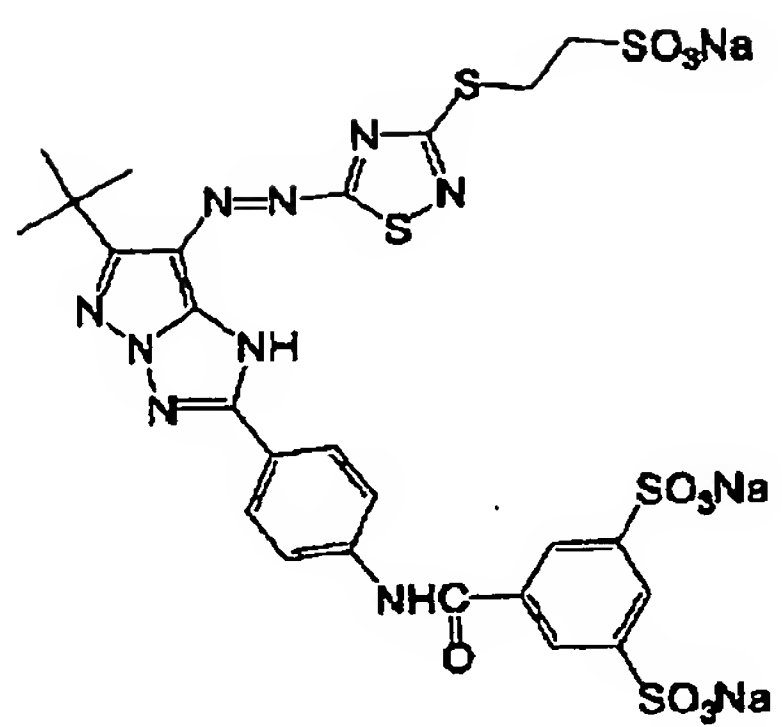


【0194】

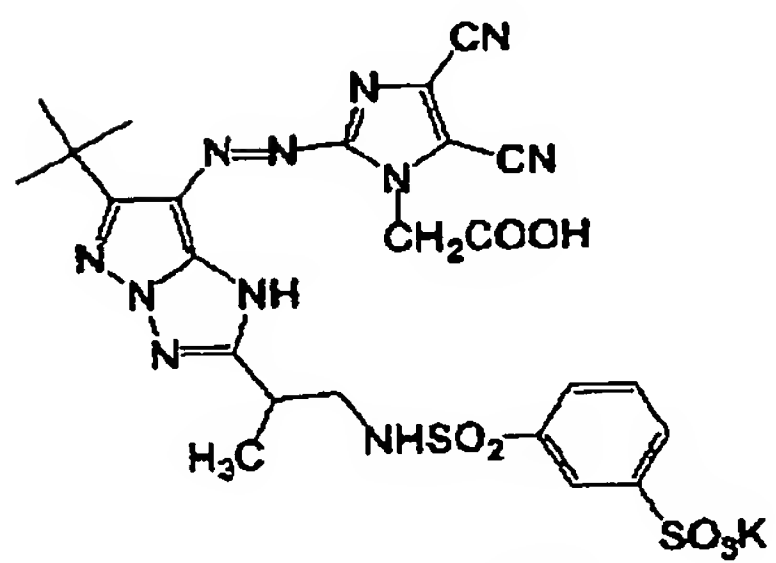
30 【化29】

81

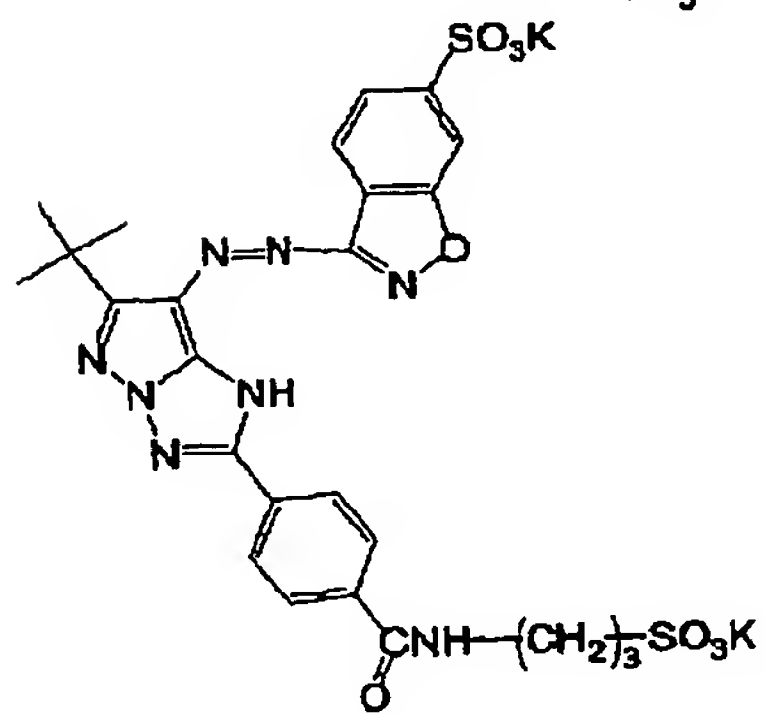
Y2-4



Y2-5



Y2-6

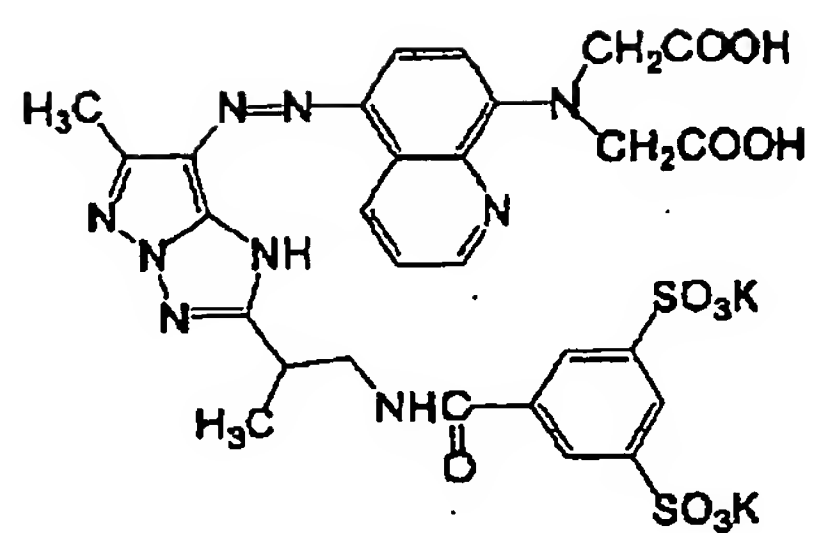


30

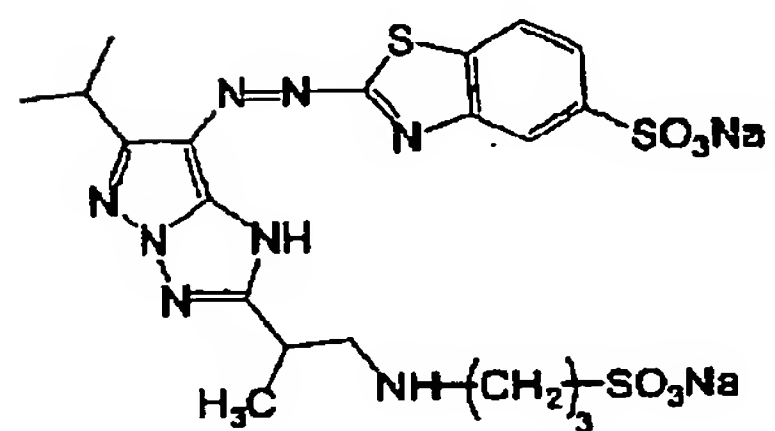
【0195】

【化30】

Y2-7

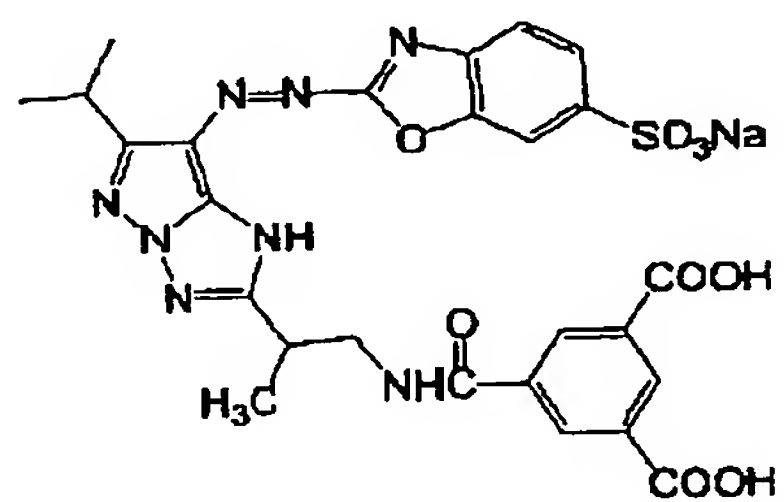
【0196】
【化31】

Y2-8



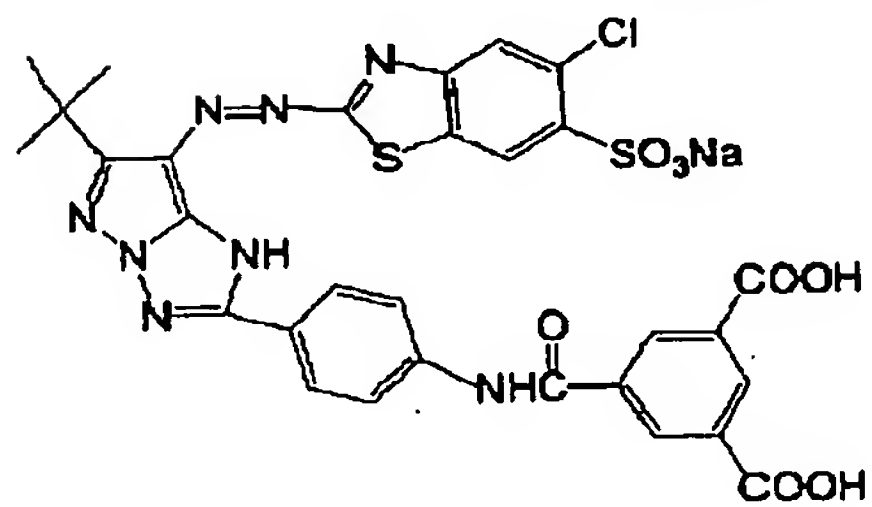
10

Y2-9



20

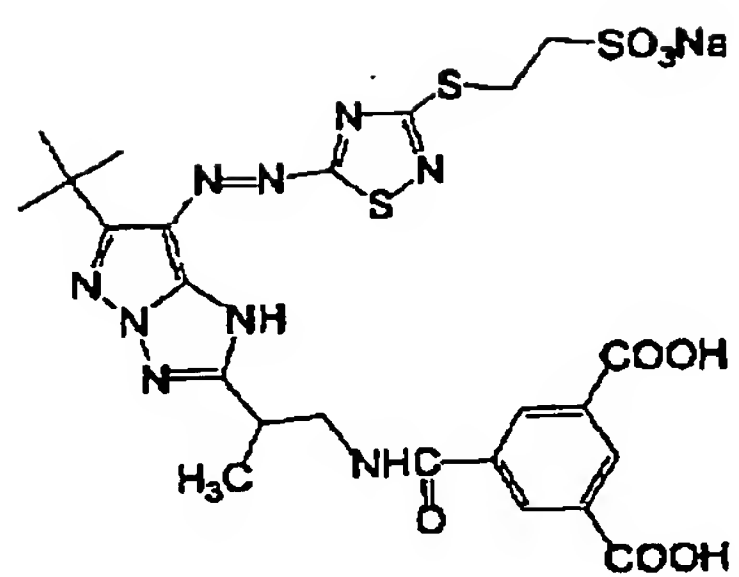
Y2-10



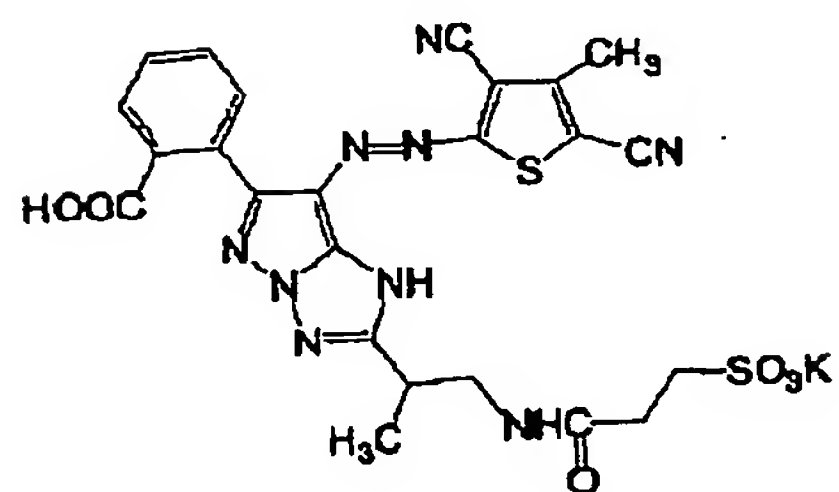
30

85

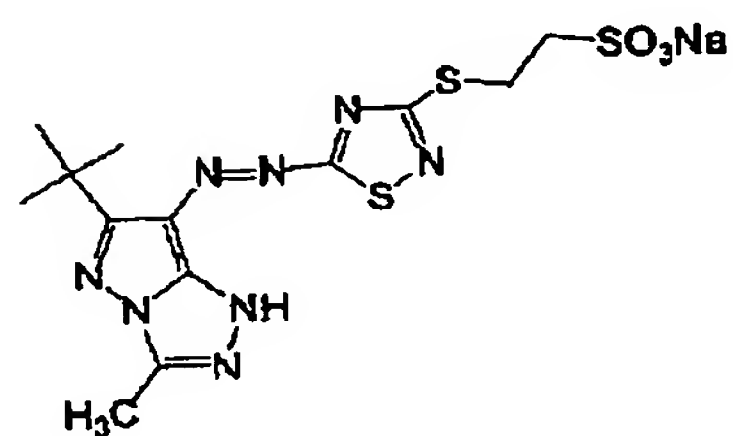
Y2-11



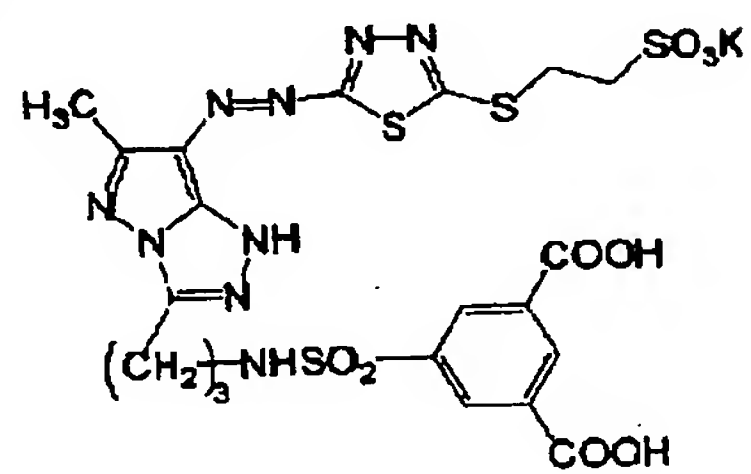
Y2-12



Y2-13



Y2-14

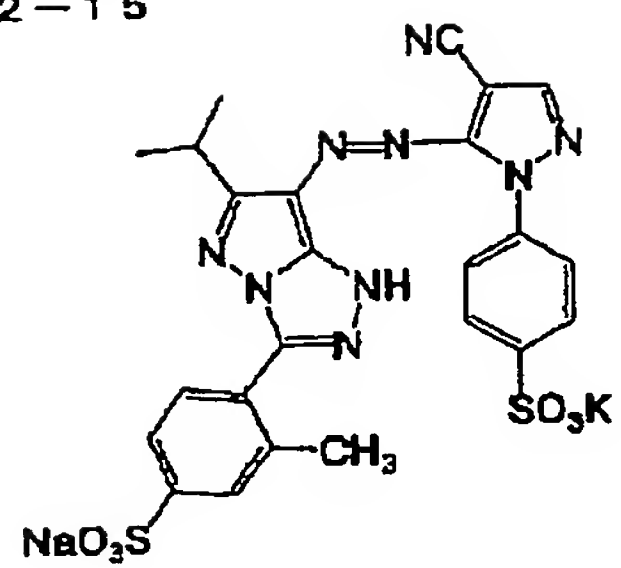


【0197】

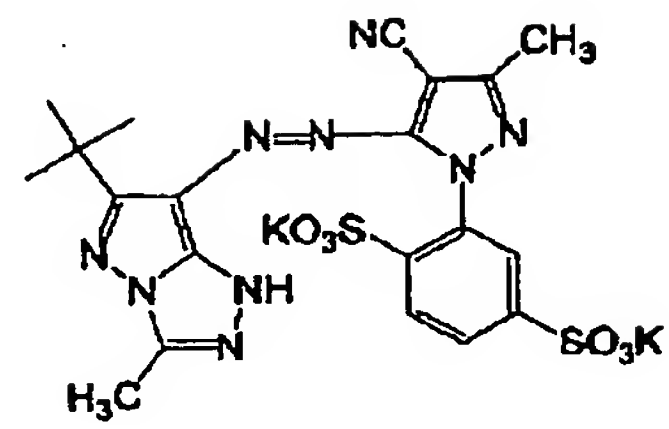
30 【化32】

87

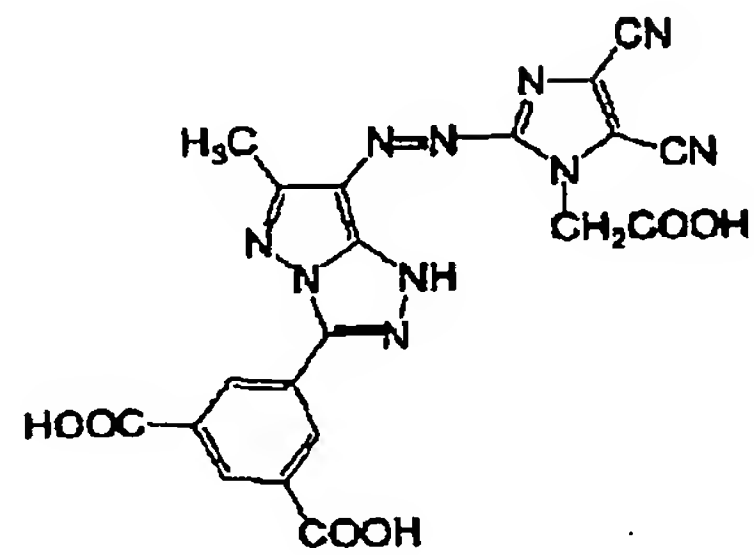
Y2-15



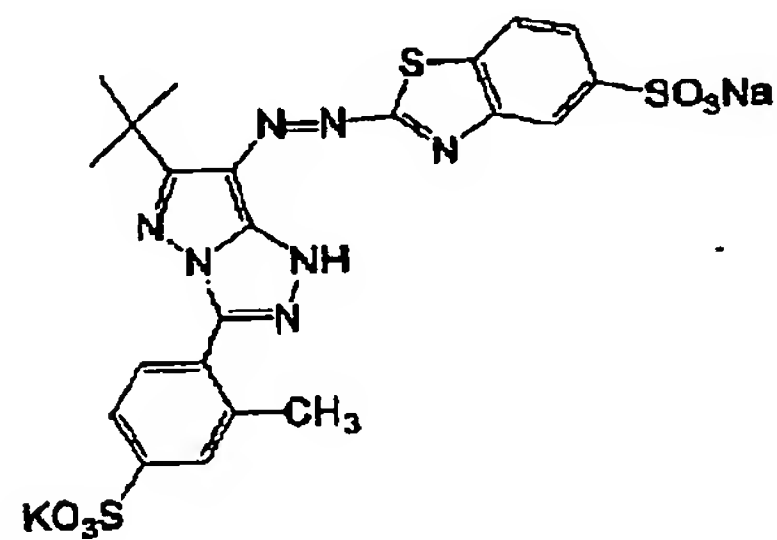
Y2-16



Y2-17



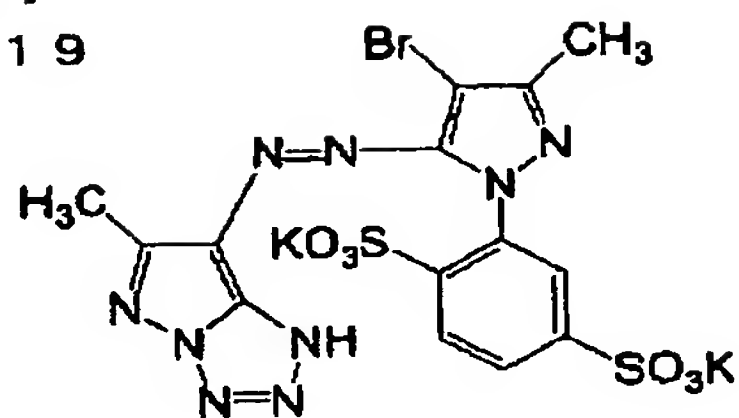
Y2-18



【0198】

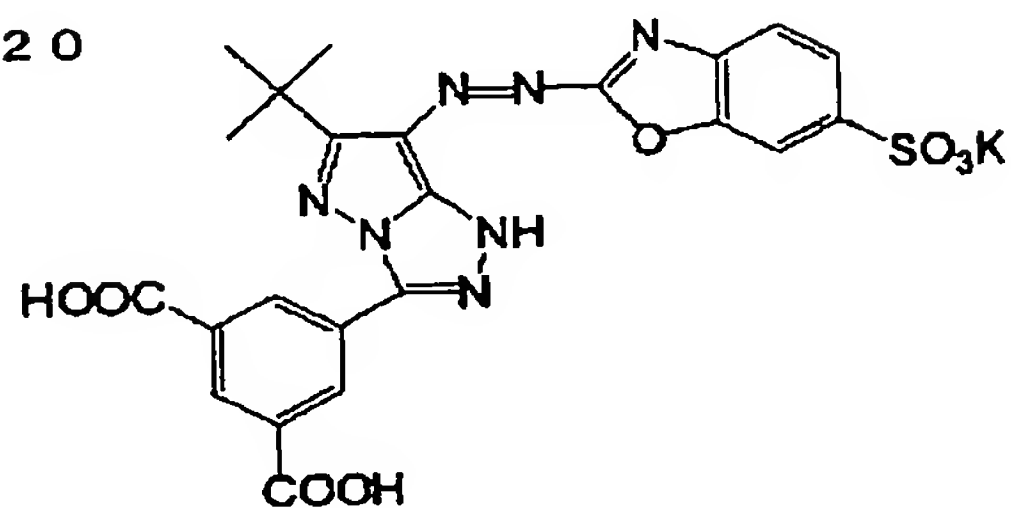
【化33】

Y2-19



30

Y2-20

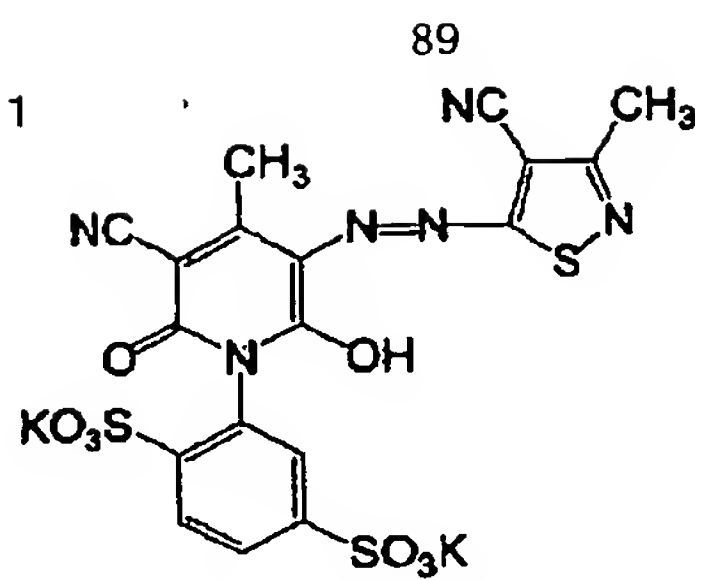


40

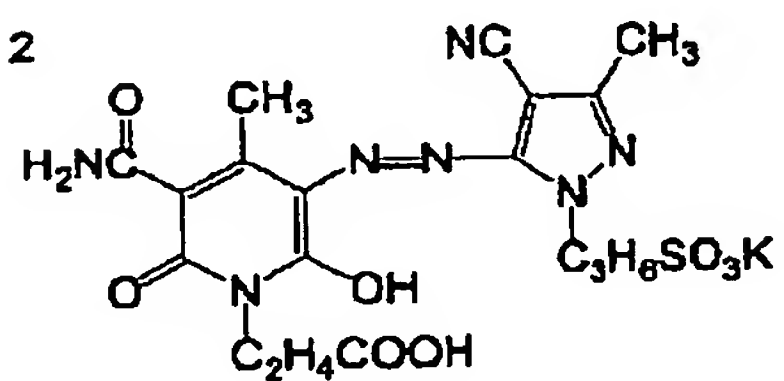
【0199】

【化34】

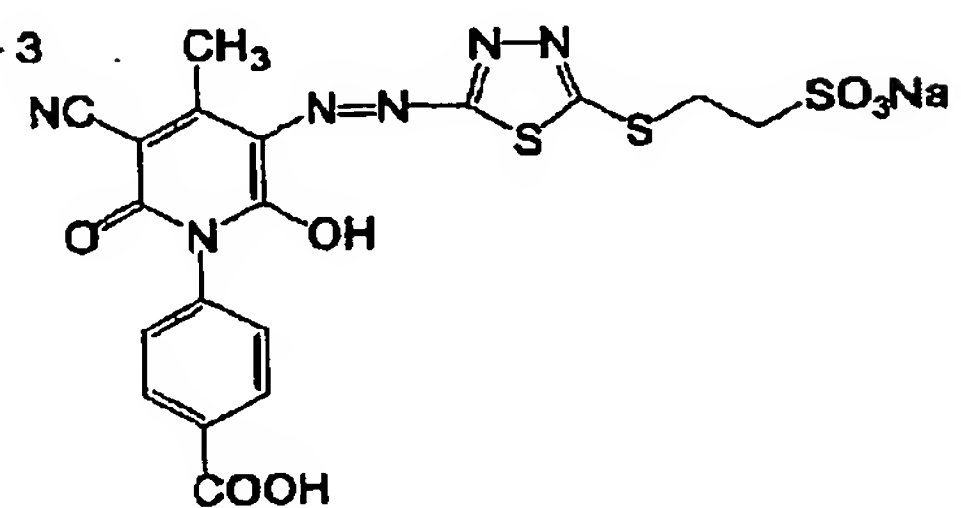
Y3-1



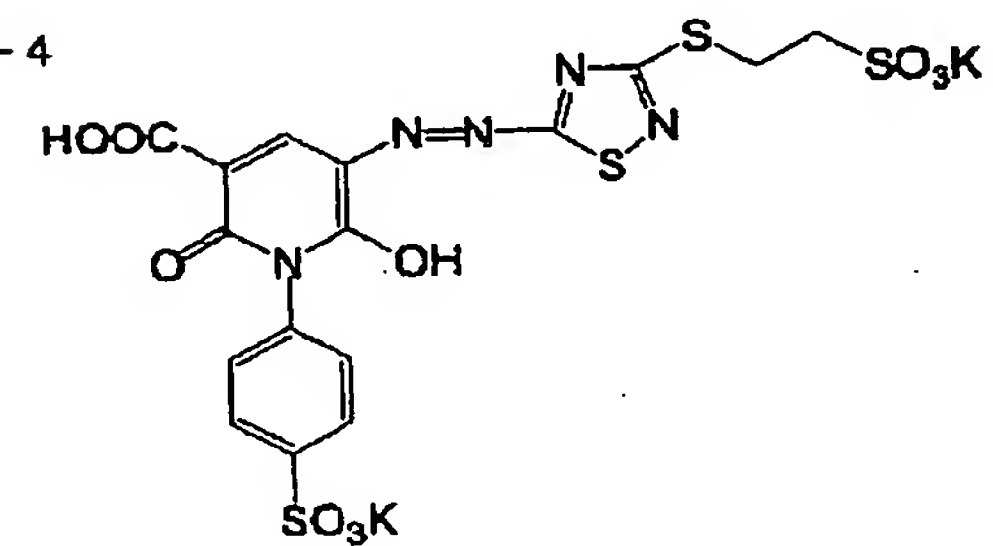
Y3-2



Y3-3



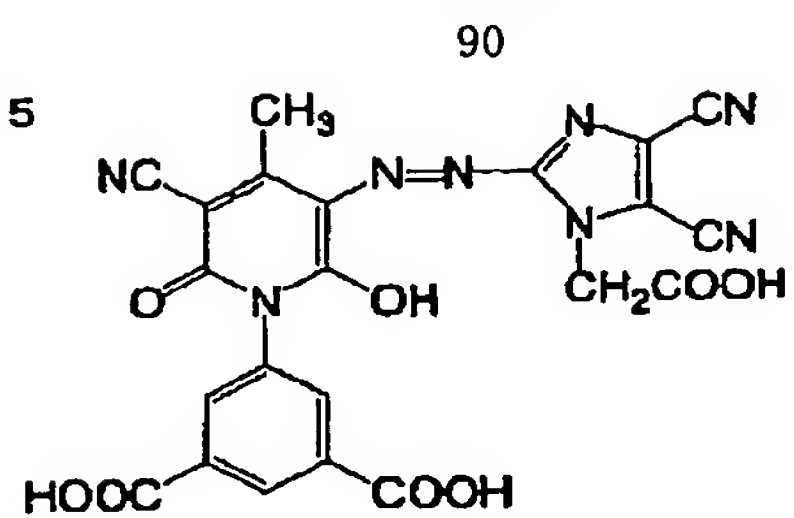
Y3-4



【0200】

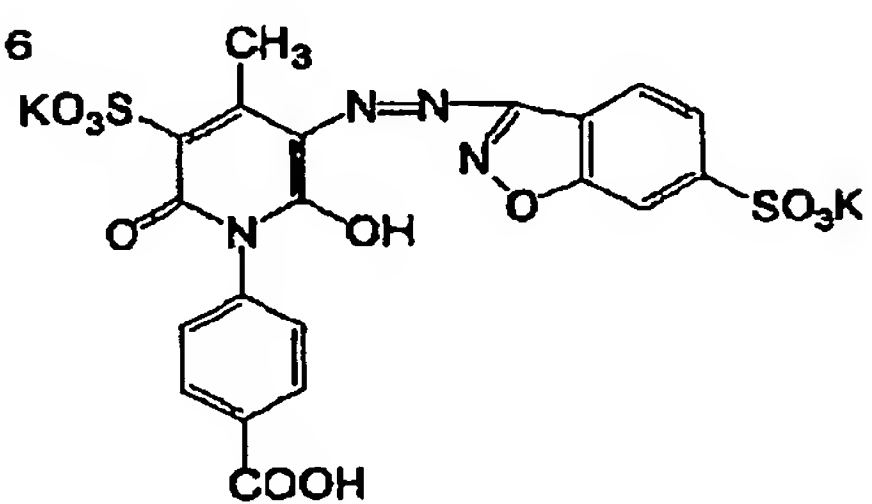
【化35】

Y3-5



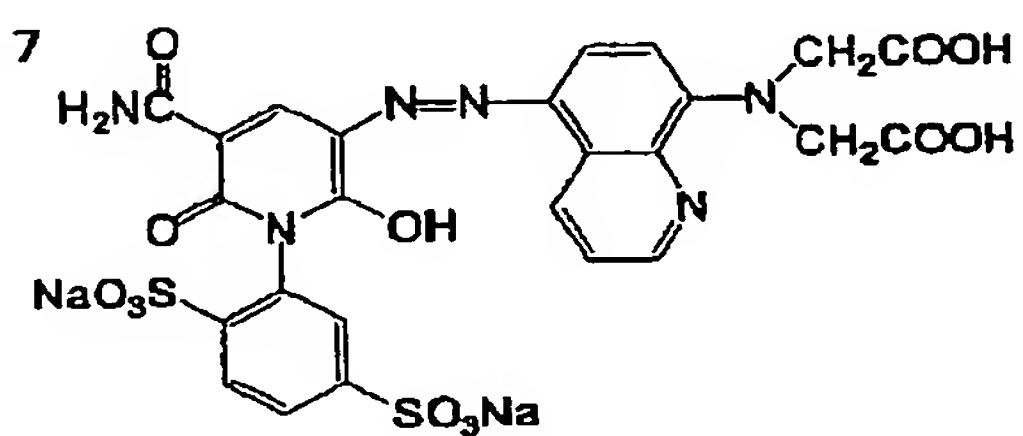
Y3-6

10



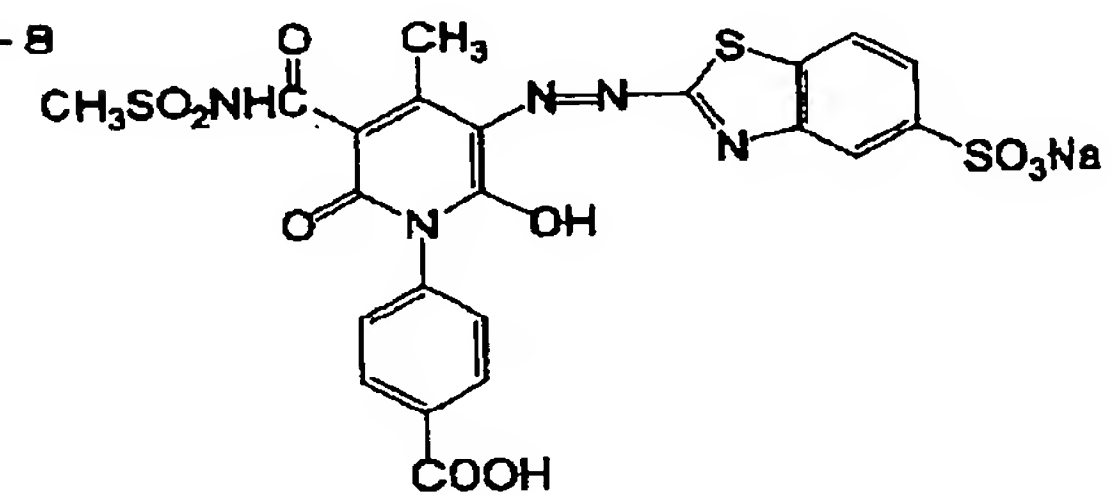
Y3-7

20



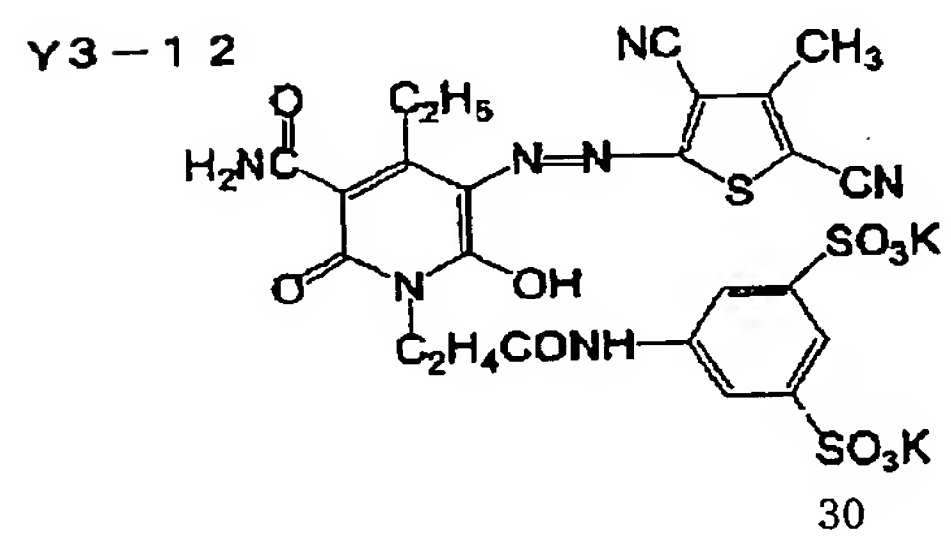
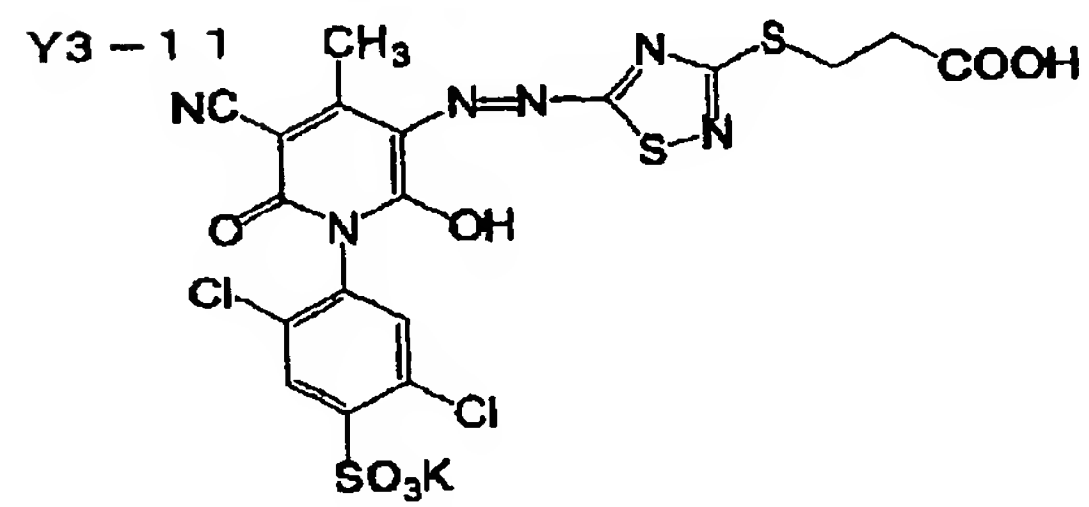
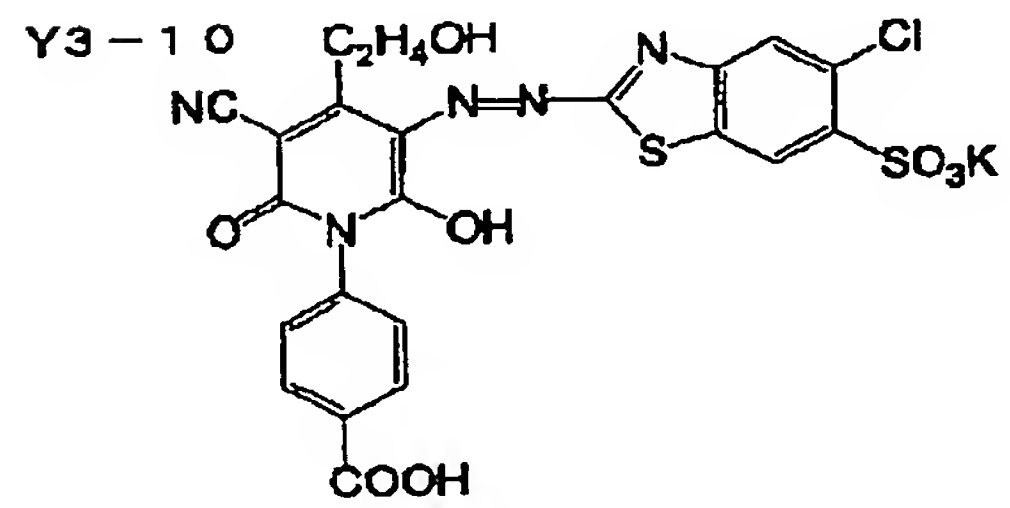
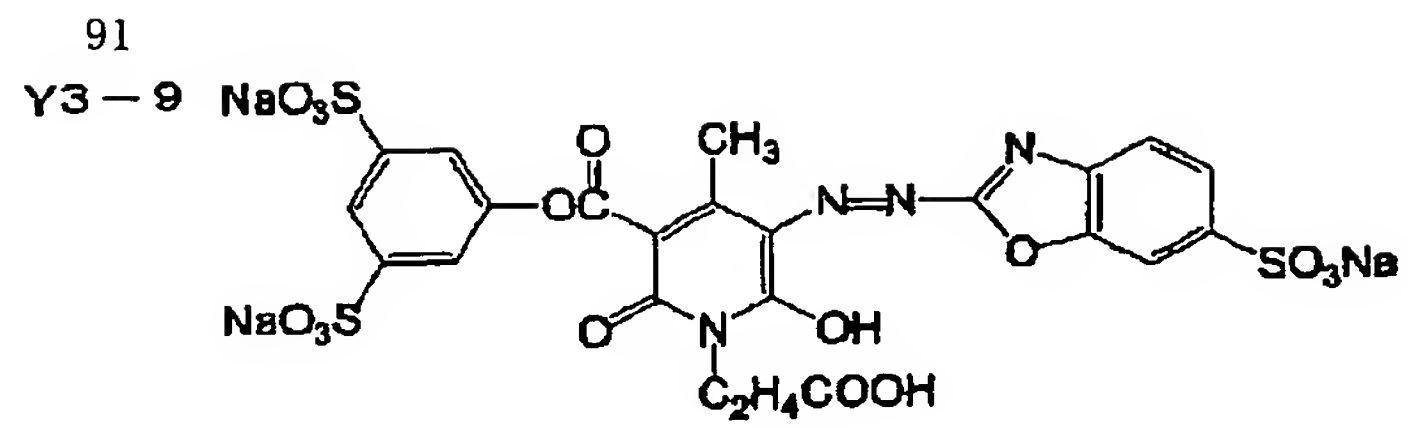
Y3-8

30

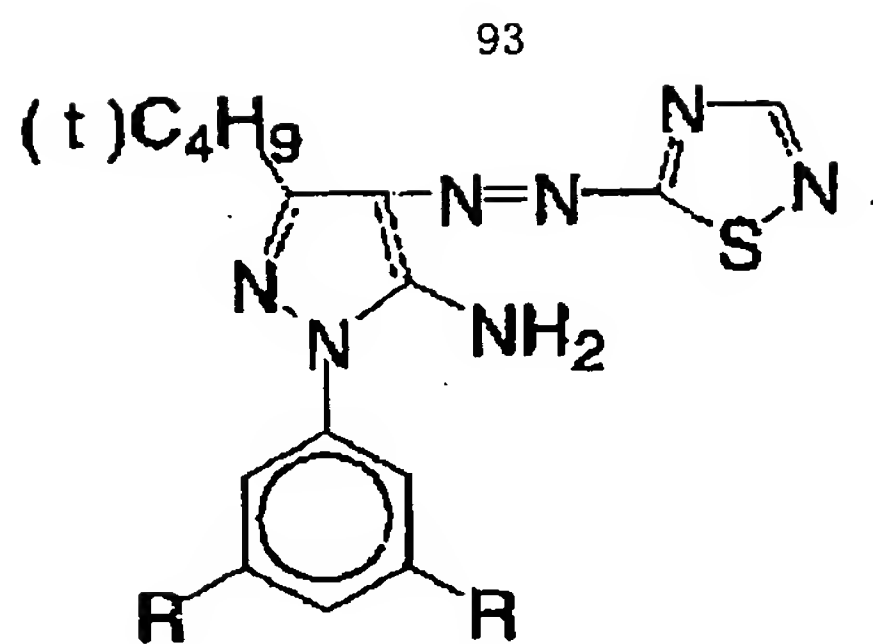


【0201】

【化36】



【0202】
【化37】



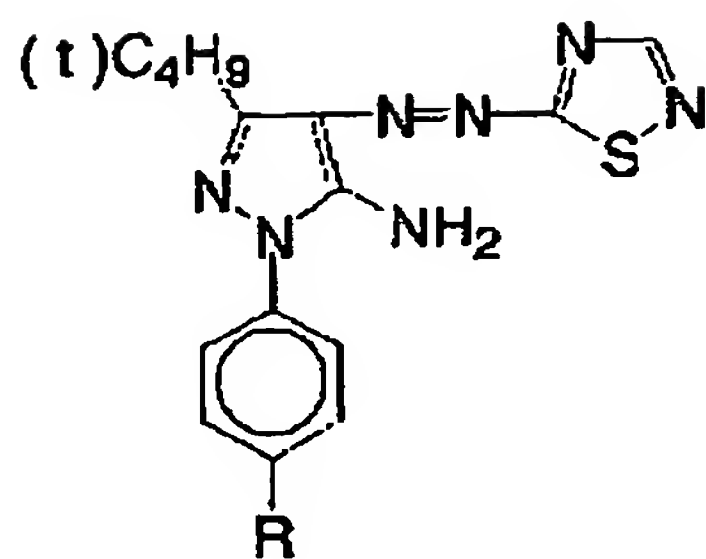
【0203】

【化38】

色素	R
Y-101	CON(C ₂ H ₅) ₂
Y-102	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-103	CON(C ₈ H ₁₇) ₂
Y-104	COOC ₄ H ₉
Y-105	COOC ₈ H ₁₇
Y-106	COC ₄ H ₉
Y-107	CONHC ₄ H ₉
Y-108	CONHC ₈ H ₁₇

10

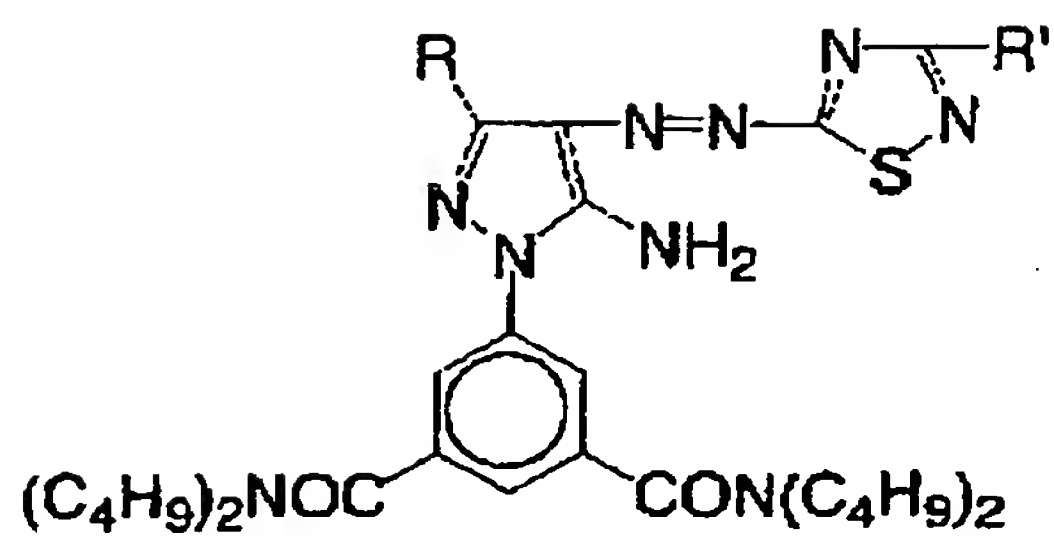
20



色素	R
Y-109	COOC ₄ H ₉
Y-110	CONHC ₄ H ₉
Y-111	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-112	SO ₂ NHC ₆ H ₁₃
Y-113	SO ₂ N(C ₄ H ₉) ₂
Y-114	NHCOC ₆ H ₁₃
Y-115	NHSO ₂ C ₈ H ₁₇
Y-116	C ₄ H ₉
Y-117	OC ₆ H ₁₃
Y-118	COOC ₁₂ H ₂₅
Y-119	
Y-120	

【0204】

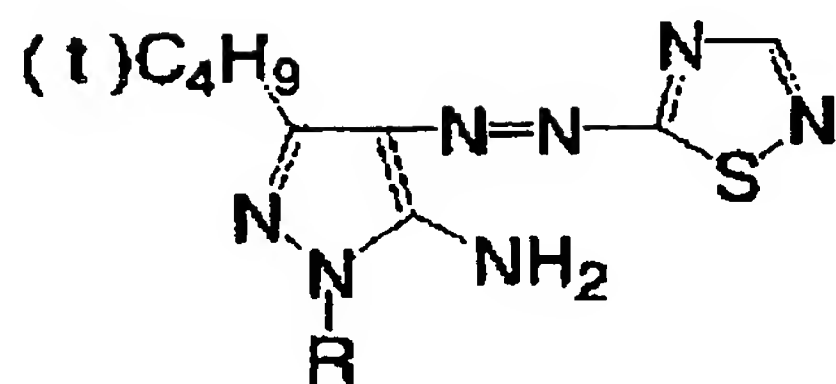
【化39】



色素	R	R'
Y-121	CH ₃	H
Y-122	Ph	H
Y-123	OC ₂ H ₅	H
Y-124	C ₄ H ₉ (t)	SCH ₃
Y-125	C ₄ H ₉ (t)	Ph
Y-126	C ₄ H ₉ (t)	CH ₃
Y-127	C ₄ H ₉ (t)	SC ₈ H ₁₇

【0205】

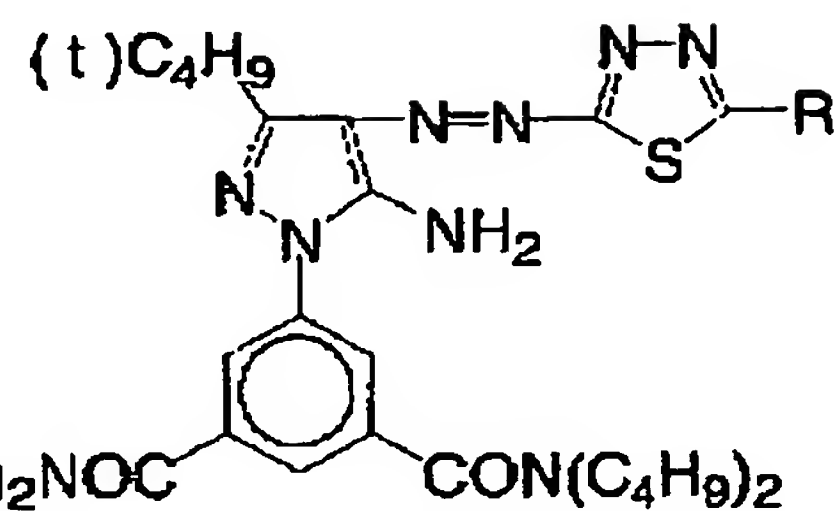
【化40】



色素	R
Y-128	CH ₂ Ph
Y-129	C ₄ H ₉
Y-130	C ₈ H ₁₇
Y-131	CONH ₂

【0206】

【化41】



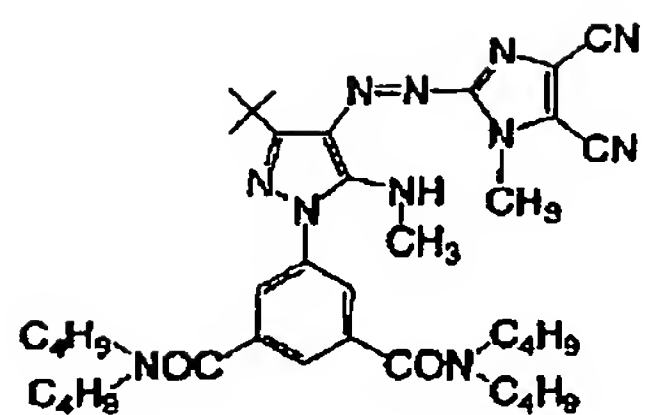
色素	R
Y-132	H
Y-133	CH ₃
Y-134	Ph
Y-135	SCH ₃

【0207】

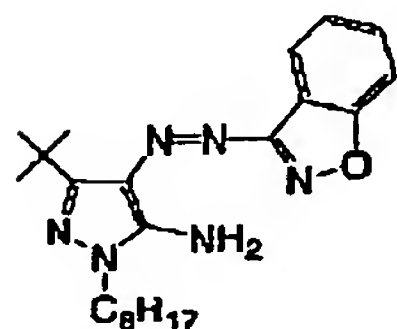
【化42】

99

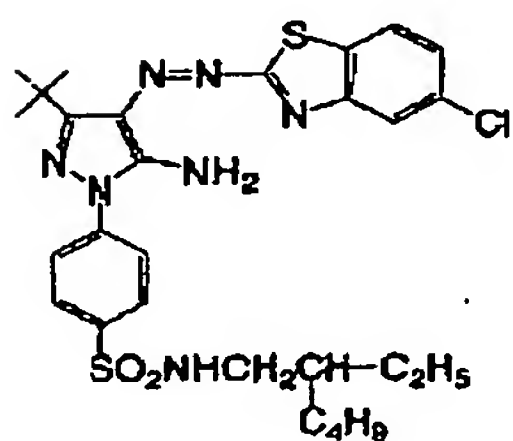
Y-136



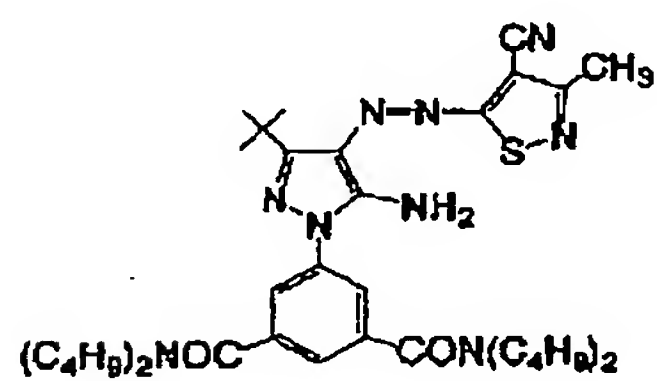
Y-137



Y-138



Y-139

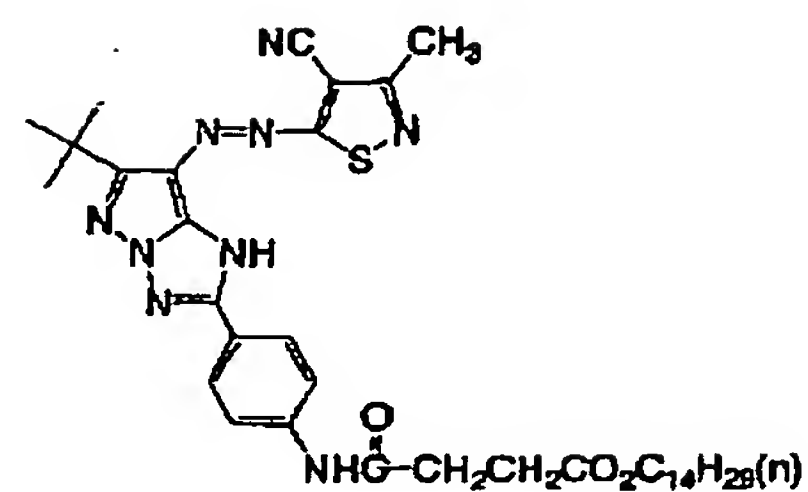


【0208】

【化43】

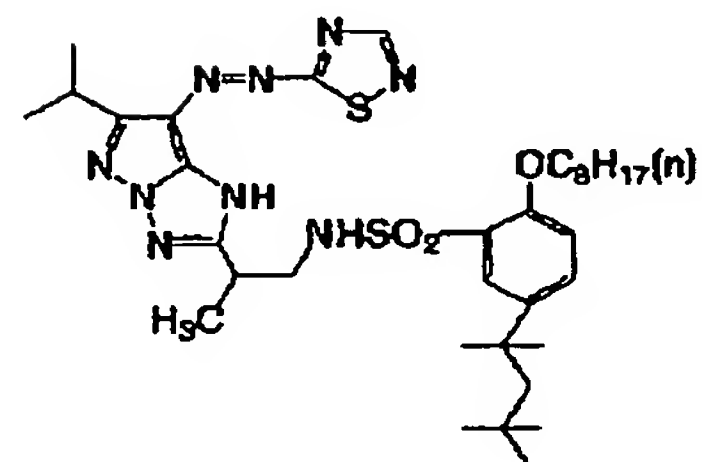
100

Y-140

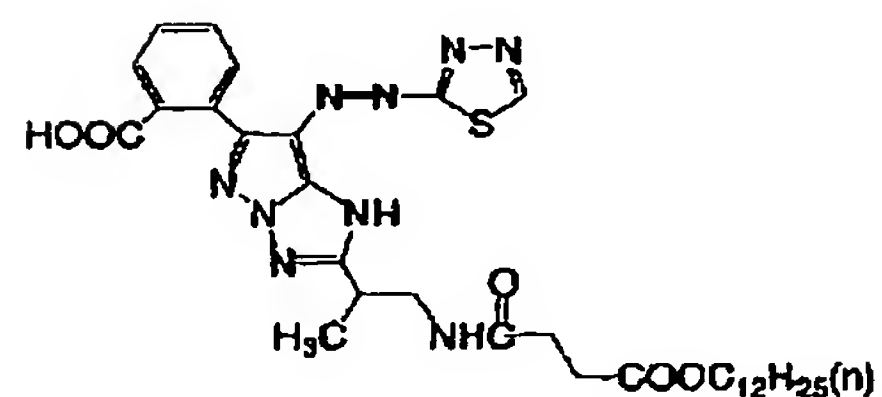


10

Y-141



Y-142

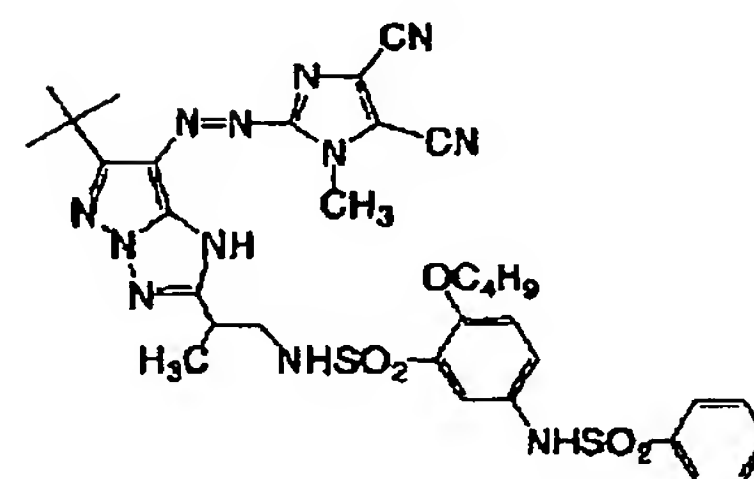


20

【0209】

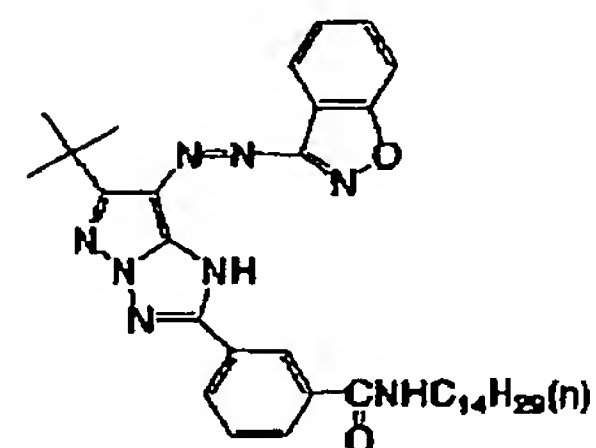
【化44】

Y-143



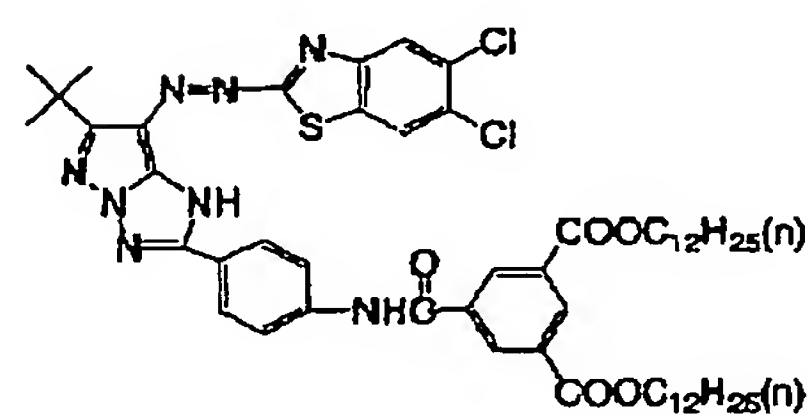
30

Y-144



40

Y-145



50

102

【化 4 5】

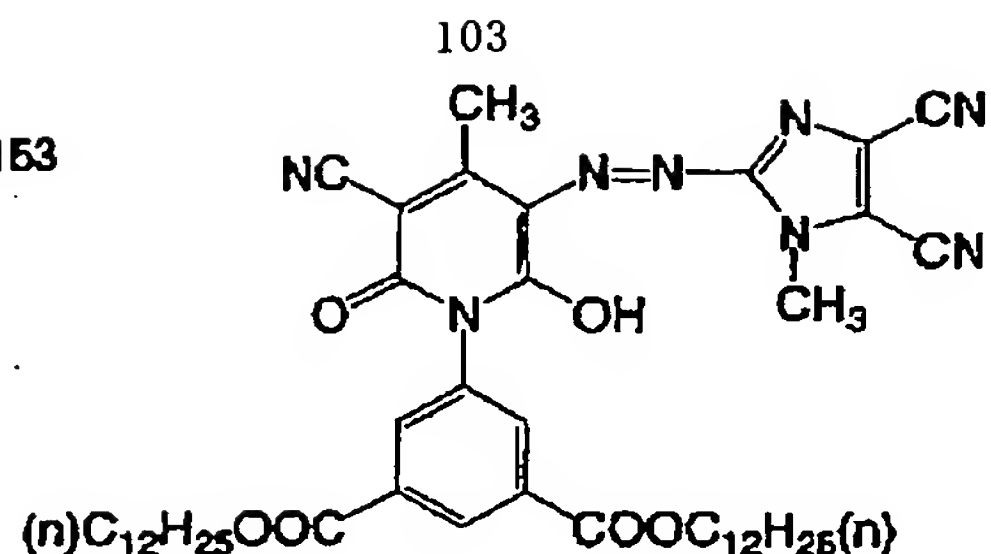
CC(C(C(=O)OCC1=CC=CC=C1C2=C(C(=O)O)N=CN2C3=CC(=C(C=C3)C#N)C#N)C)NC(=O)CCCOC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCCc1nc(C#N)c(N=Nc2cc(C)nc(S2)c3ccc(OC9H17(n))cc3C4=CC=C(C(C)(C)C)C(C)(C)C4)c(=O)n1Cc1c(C)nn(C)c1N=Nc2c(C)c(C(=O)N)c(=O)n2C2H4COOC12H25(n)Cc1nc2c(ncn2N1)N(S(=O)(=O)Cc3ccc(cc3)C(=O)OCC17H33)C(=O)OCC17H33Cc1nc(C)nc(C#N)c1C(=O)N(c1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)C(=O)OCC)OCc1nc(C#N)c(N=Nc2c(C(C)(C)C)n[nH]c2C)c1-c3ccc(cc3)S(=O)(=O)NC14H29(n)N#Cc1cc(NC(=O)c2ccccc2S(=O)(=O)NCCCCCCCCCCCCCCCCC)c(O)c1=N=Nc3nc(C4=CC=CC=C4)nn3

【化 4 6】

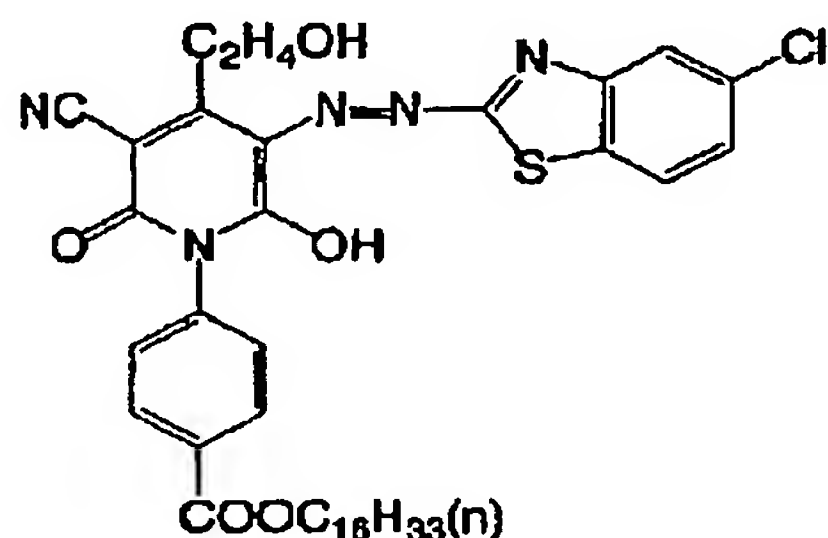
【 0 2 1 2 】

30 【化 4 7】

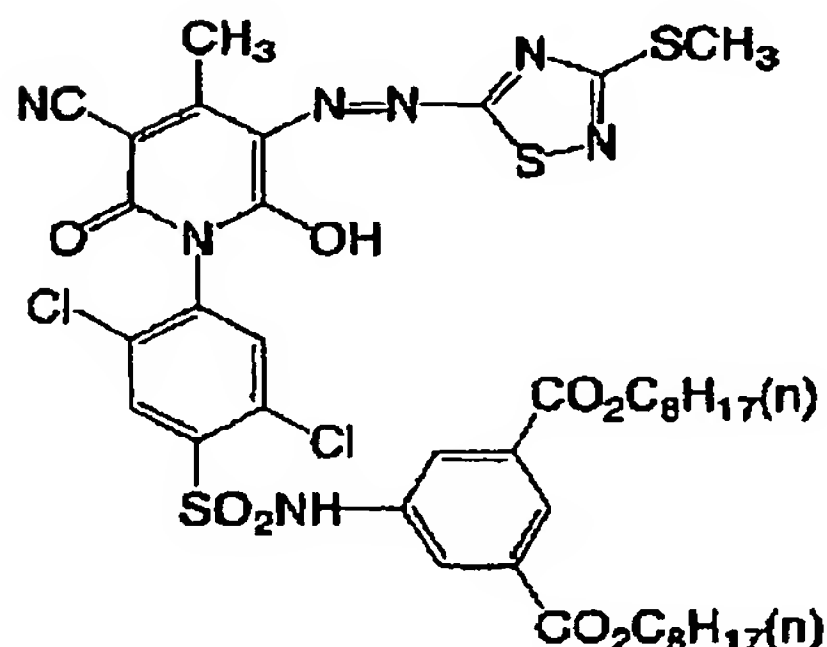
Y-153



Y-154



Y-155



【0213】前記一般式 (Y-I)、(Y-II)、(Y-III) および (Y-IV) で表される色素は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応によって合成することができる。下記に、前記一般式 (Y-II)、(Y-III) および (Y-IV) で表される色素の合成例を示す。下記合成例は、ジアゾ成分として式 (A-1)、(A-2) および (A-3) を各々使い、カプラー成分として式 (B-1)、(B-2) および (B-3) を各々用いた例である。これらの色素の収率と λ_{max} (in DMF) を下記表に示す。

【0214】

【表18】

色素	収率 (%)	λ_{max} (nm)
Y1-5	68	448.3
Y1-8	70	460.2
Y1-7	76	481.3
Y1-8	82	458.1
Y1-9	64	482.8
Y1-10	59	449.0
Y1-13	72	455.2
Y1-15	73	456.3
Y1-16	69	465.4
Y2-2	88	443.3
Y2-3	82	444.2
Y2-4	78	450.9
Y2-5	75	448.9
Y2-10	76	452.7

【0215】本発明のインク 100 質量部中、各々の着色剤を 0.2 質量部以上 20 質量部以下含有するのが好ましい。本発明において同色相のインクとして 2 種以上の異なるインクを用いる場合、1 種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が 0.05 ~ 0.5 倍であることが好ましい。

【0216】本発明のインクセットは、上記特定のマゼンタインクと特定のシアンインクを含有していればよく、この 2 色を有するインクセットであってもよく、あるいは、前記アゾ色素とともにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、適宜に他の色材を併用して、例えば、ブラック用、シアン用、マゼンタ用、イエロー用、レッド用、グリーン用及びブルー用の本発明のインクを夫々調製し、これらを組み合わせることによって、カラー画像の形成に好適なインクセットとして提供することができる。この際、本発明のインクと組み合わせるインクを調製する場合に用いる着色剤として、種々の染料や顔料を用いることができる。本発明のインクジェット用インクに併用することができる色素の例としては、例えば以下のものを挙げることができる。

【0217】イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4 級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ

らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0218】マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0219】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などのブラック染料やカーボンブラック分散液も使用することが出来る。

【0220】本発明において染料が油溶性の場合、高沸点有機溶媒を併用することが望ましい。本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。本発明に用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エ

チルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジシクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%~80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノール）、カルボン酸類（例えば、2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）酪酸、2-エトキシオクタノデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2-（エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。また補助溶媒として沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド）を併用してもよい。高沸点有機溶媒はカプラーに対して重量比で0~2.0倍量、好ましくは0~1.0倍量で使用できる。これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合（例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド））で使用してもよい。

【0221】本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,3

53, 979号、同第4, 363, 873号、同第4, 430, 421号、同第4, 430, 422号、同第4, 464, 464号、同第4, 483, 918号、同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935, 321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。上記高沸点有機溶媒は、染料に対し、重量で0.1~3倍、好ましくは0.5~1倍で使用する。

【0222】本発明で疎水性染料や高沸点有機溶媒やその他の添加剤が疎水性の場合、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることが出来る。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上、150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0223】乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することが出来る。乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることが出来る。

【0224】本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキ

ル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、 N , N -ジメチル- N -アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989年)、特願2001-11821号、同2001-11822号、同2001-80690号、同2001-80659号記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0225】また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することも出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが出来る。これらのポリマーは $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ を含有していることが好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0226】乳化分散により疎水性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくする事が必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは5nm以上100nm以下である。また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成すること

によってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク 1 μ l 中で 5 μ m 以上の粒子を 10 個以下、1 μ m 以上の粒子を 1000 個以下に抑える事が重要である。これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることが出来る。これらの分離手段は乳化分散直後に行っても良いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でも良い。平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることが出来る。

【0227】乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることが出来るが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等がある。また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられる。

【0228】高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は500 bar 以上であり、好ましくは600 bar 以上、更に好ましくは1800 bar 以上である。例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることが出来る。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶媒の除去工程は乳化直後、出来るだけ速やかに行うのが好ましい。

【0229】本発明において用いることが出来る水溶性有機溶剤の例には、アルコール (例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例、エ

チレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン (例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン) およびその他の極性溶媒 (例、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0230】本発明で得られた着色微粒子分散液をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することが出来る。

【0231】本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、ジエチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (又はブ

チル) エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジェタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし 2 種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に 10~50 質量%含有することが好ましい。

【0232】本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に 10~30 重量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0233】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭 58-185677 号公報、同 61-190537 号公報、特開平 2-782 号公報、同 5-197075 号公報、同 9-34057 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 46-2784 号公報、特開平 5-194483 号公報、米国特許第 3214463 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 48-30492 号公報、同 56-21141 号公報、特開平 10-88106 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4-298503 号公報、同 8-53427 号公報、同 8-239368 号公報、同 10-182621 号公報、特表平 8-501291 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No. 24239 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0234】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の VII の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に

引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁~137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0235】本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02~5.00 重量%使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防黴辞典」(日本防菌防黴学会辞典編集委員会編)等に記載されている。又、防錆剤としては例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4 硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらはインク中の 0.02~5.00 質量%使用するのが好ましい。

【0236】本発明に使用される pH 調整剤は、pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH 4.5~10.0 となるように添加するのが好ましく、pH 6~10.0 となるよう添加するのがより好ましい。pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジェタノールアミン、N-メチルジェタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0237】本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン

系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 59-157, 636 号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989 年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0238】本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで $20 \sim 60 \text{ mN/m} \cdot \text{s}$ が好ましい。さらに $25 \sim 45 \text{ mN/m}$ が好ましい。本発明のインクの粘度は $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。更に $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下に調整することがより好ましい。

【0239】さらに本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特願 2001-63780 号に記載されている。本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコーン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0240】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0241】本発明に好適に用いることができるインクジェット記録方法、インクカートリッジについては、公知のものを用いることができる。具体的には、特開 2000-198958 号公報等に記載されている。

【0242】本発明のインクセット及びインクカートリッジは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平 8-169172 号公報、同 8-27693 号公報、同 2-276670 号公報、同 7-276789 号公報、同 9-323475 号公報、同 62-238783 号公報、同 10-153989 号公報、同 10-217473 号公報、同 10-235995 号公報、同 10-337947 号公報、同 10-217597 号公報、同 10-337947 号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0243】以下に本発明のインクを用いてインクジェ

ットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体は LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等の機械パルプ、DIP 等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、坪量は $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TG カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料や顔料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0244】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は 2 種以上を併用しても良い。

【0245】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または 2 種以上併用

して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0246】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0247】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0248】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物

(例、フッ素油) および固体状フッ素化合物樹脂 (例、

四フッ化エチレン樹脂) が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8～17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることが出来る。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0249】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0250】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0251】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バック層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0252】本発明のインクセット又はインクカートリ

ッジを用いて上記記録紙又は記録フィルムに形成された画像は、堅牢性が高く、非常に優れたインク記録物を提供することができる。

【0253】

【実施例】次に、本発明の実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

マゼンタ染料 (T-1)	7.5g
ジエチレングリコール	150g
尿素	37g
グリセリン	130g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g
サーフィノール465 (AirProducts&Chemicals社)	10.5g
トリエタノールアミン	6.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g
PROXEL XL2、	3.5g

【0256】さらに染料種、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表-A※

*【0254】実施例1

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、KOH10mol/lにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

*【0255】

※に示す濃度のインクセット101を作成した。

【0257】

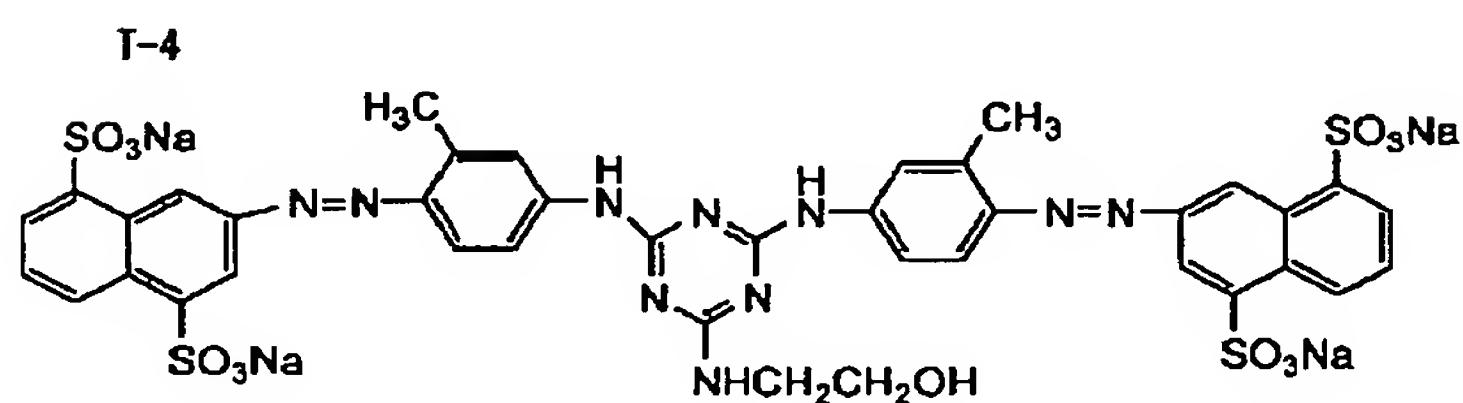
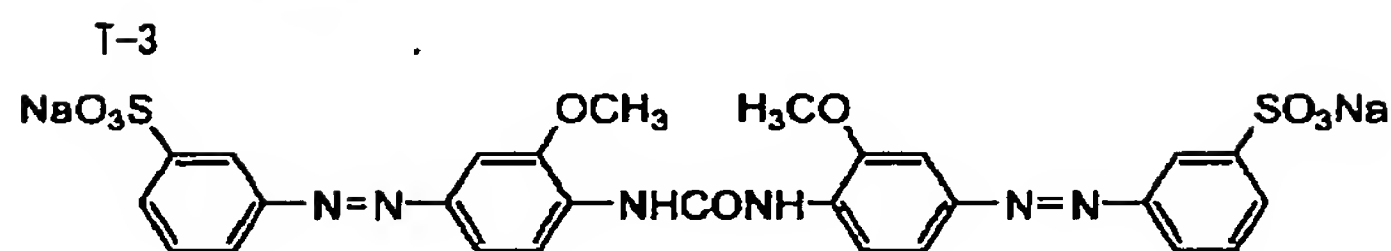
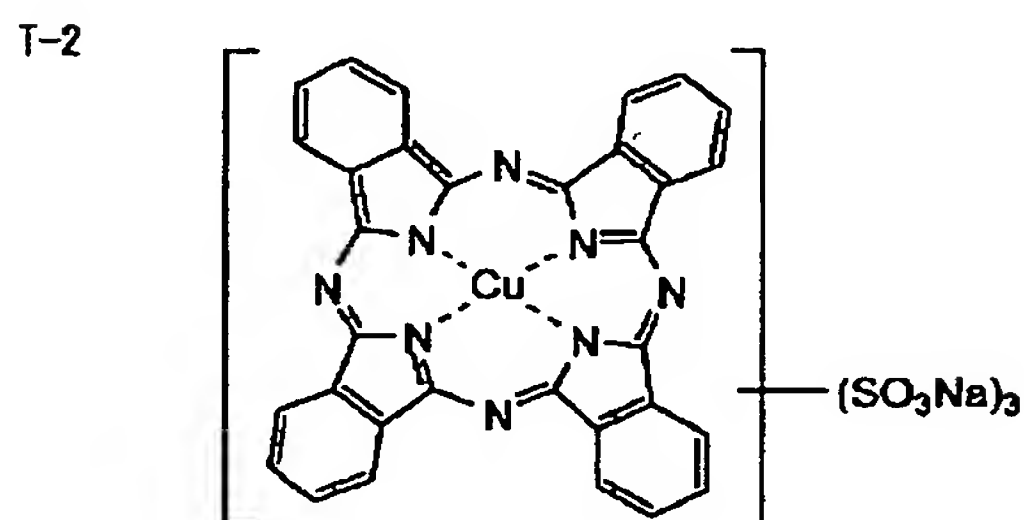
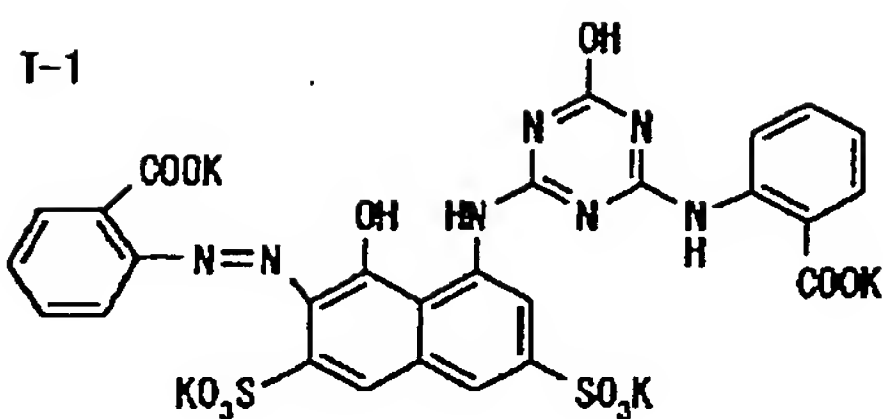
【表19】

表-A

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料(g/l)	T-1 7.5	T-1 30.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-3 21.0
ジエチレングリコール(g/l)	150	110	200	130	160	20
尿素(g/l)	37	46	—	—	—	—
グリセリン(g/l)	130	160	150	180	150	120
トリエチレングリコールモノ ブチルエーテル(g/l)	130	140	130	140	180	—
ジエチレングリコールモノ ブチルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ピロリドン(g/l)	—	—	—	—	—	81
サーフィノール 465(g/l)	10.5	10.0	9.8	10.5	—	—
サーフィノール STG(g/l)	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン(g/l)	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	17.9
ベンゾトリアゾール(g/L)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2(g/l)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

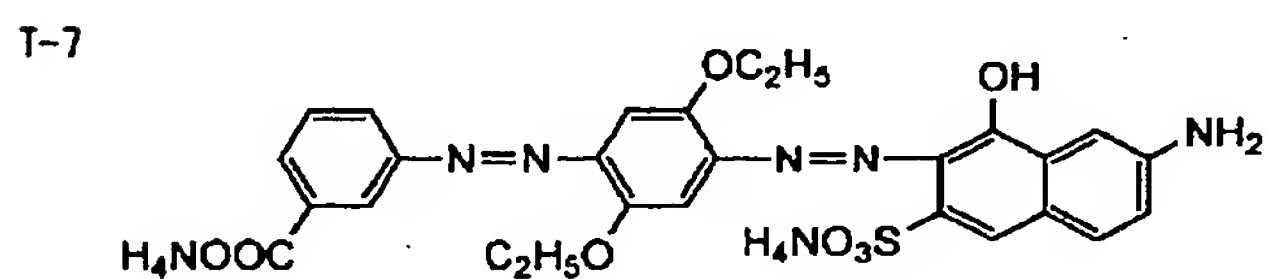
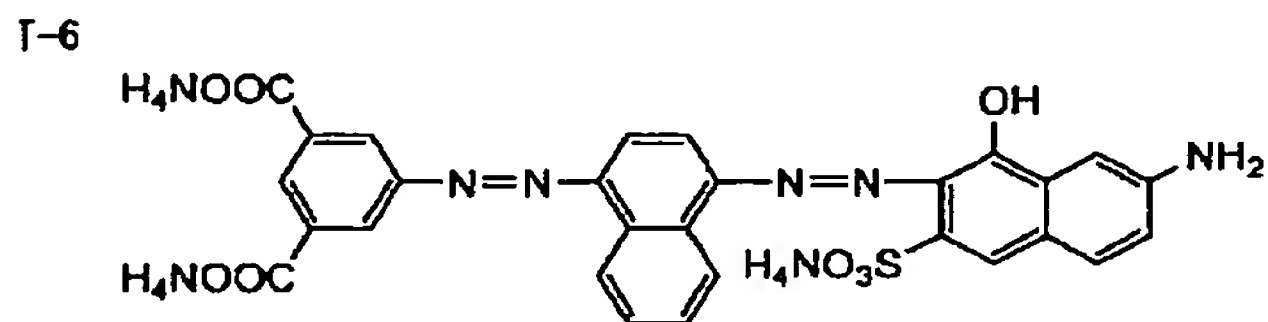
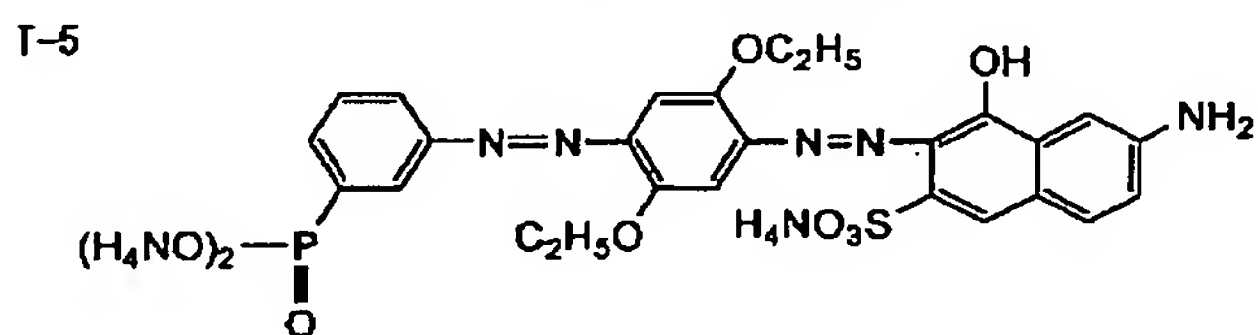
【0258】

【化48】



【0259】

* * 【化49】



【0260】次にインクセット101のライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエローの各インクについて染料種を表-Bに従うように変更し、インクセット102～109を作成した。尚、染料を変更する場合、等モルずつ置き換えて使用することを基準と

し、各インク液の透過濃度がインクセット101と同等になるように染料濃度を調節した。又、染料を併用する場合は等モルずつ使用した。

【0261】

【表20】

表-B

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	備考
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3 T-4	比較
102	T-1	T-1	(144)	(144)	T-3 T-4	"
103	(a-29)	(a-29)	(T-2)	(T-2)	T-3 T-4	"
104	(a-29)	(a-29)	(144)	(144)	T-3 T-4	本発明
105	(a-29)	(a-29)	(144)	(144)	(Y1-17)	"
106	(a-29)	(a-38)	(144)	(145)	(Y1-17)	"
107	(a-29) (b-8)	(a-29) (a-38)	(106) (108)	(144) (112)	(Y1-17) (Y1-5)	"
108	(b-5) (c-3)	(d-1) (e-4)	(144)	(137) (142)	(Y2-1) (Y3-5)	"
109	T-1 (a-29)	T-1 (a-29)	T-2 (144)	T-2 (144)	T-3 (Y1-17)	"

【0262】次にこれらのインクセット101～109をインクジェットプリンターPM770C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にてエプソン社製インクジェットペーパーPM写真用紙に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0263】1）印刷性能①はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4を50枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0264】2）印刷性能②はカートリッジを60度にて10日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【0265】3）乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

4）細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価①を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価②も行った。

【0266】5）耐水性については得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

6）画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。光堅牢性は印字直後の色

度(a*1、b*1)及び明度(L1)をグレッグ社製SPM100-IIにて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日照射した後、再び色度(a*1、b*1)、明度(L2)を測定し光照射前後の色差(ΔE)を以下の色に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0267】熱堅牢性については、80度条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「3」以下の場合をA、2点が「3」以上の場合をB、全ての濃度で「3」以上の場合をCとした。

【0268】ガス堅牢性については、オゾン濃度0.5PPM条件下に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「10」以下の場合をA、2点が「10」以上の場合をB、全ての濃度で「10」以上の場合をCとした。

【0269】

【表21】

表-C

インクセット	印字性能①	印字性能②	乾燥性	細線の滲み①	細線の滲み②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	A	A	○	○	○	○
107	A	A	○	○	○	○
108	A	A	○	○	○	○
109	A	A	○	○	○	○

【0270】

【表22】

表-D

インクセット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
101	B	C	C
102	B	C	C
103	B	C	C
104	B	A	A
105	A	A	A
106	A	A	A
107	A	A	A
108	B	B	B
109	B	B	B

【0271】本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。尚、本発明において使用する受像紙を富士写真フイルム社製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げ、キャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。また、本発明の効果は、サーフィノール465の代わりに特願2001-80090号、特願2001-11821号又は特願2001-11822号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤をサーフィノール465と併用しても同様の効果が得られた。

【0272】実施例2

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（キャノン社製）のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用

紙、キャノン社製 PR101の場合でも同様の効果が見られた。

【0273】実施例3

実施例1のインクセット101からライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン及びシアンを以下の方法により調製した油溶性染料使用インクに変更しインクセット201を調製した。

20 【0274】染料（A-1）8g、界面活性剤（花王製、商品名エマル20C）19.2gを、高沸点有機溶媒（S-1）6g、高沸点有機溶媒（S-2）10g、添加剤（W-1）1.0gおよび酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物をマイクロフロダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。上記のようにして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64gおよび尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を全体量が1リットルになるように加え、KOH 10mol/lにてpH=9に調整することにより表-Eの濃度に従うライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装（株）製）を用いて測定したところ40nmであった。

40 【0275】さらに使用する染料の種類・量、高沸点有機溶媒の量および各種添加剤の種類・量を表-Eに従うように変更し、インクセット201を調製した。尚、表-Eに示すのは、溶剤蒸発後の最終組成物の組成である。

【0276】

【表23】

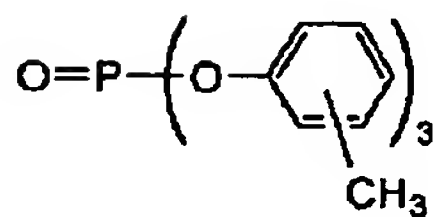
表-E

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 5.00	A-1 20.0	A-2 11.2	A-2 44.6	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機 溶媒 (g/l)	S-1 3.75 S-2 6.25	14.52 25.52	8.1 14.3	32.4 57.1	19.7 34.7	30.6 53.8
添加剤 W-1 (g/l)	0.625	2.5	1.2	4.8	3.4	5.2
エマル 20c (g/l)	12.0	40	15.5	62	50	72.4
ジエチレングリコ ール (g/l)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
グリセリン (g/l)	40.0	40.0	40.0	46.0	46.0	46.0
サーフィノール 465 (g/l)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミ ン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾ ール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒 子サイズ	40nm	43	31	41	45	60

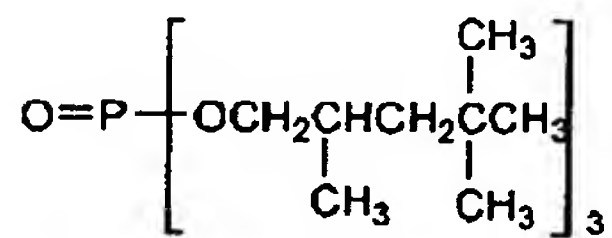
【0277】

【化50】

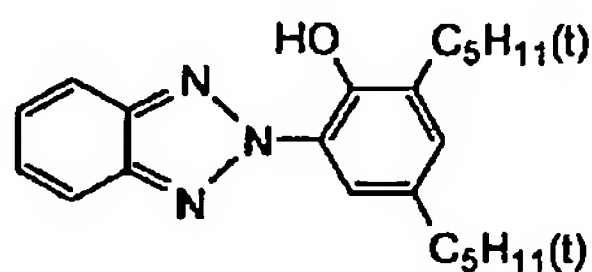
S-1



S-2



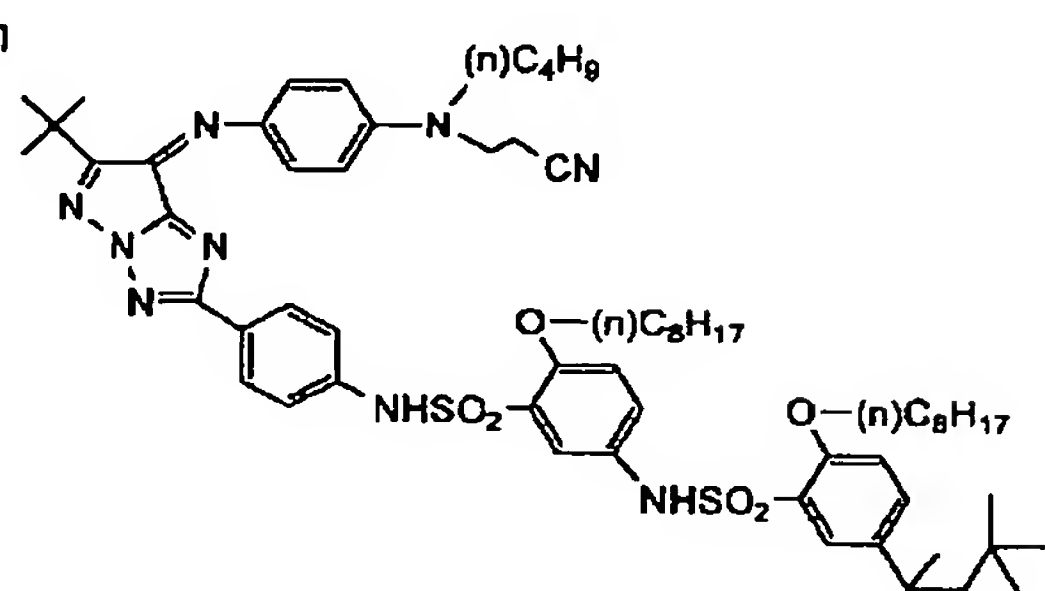
W-1



【0278】

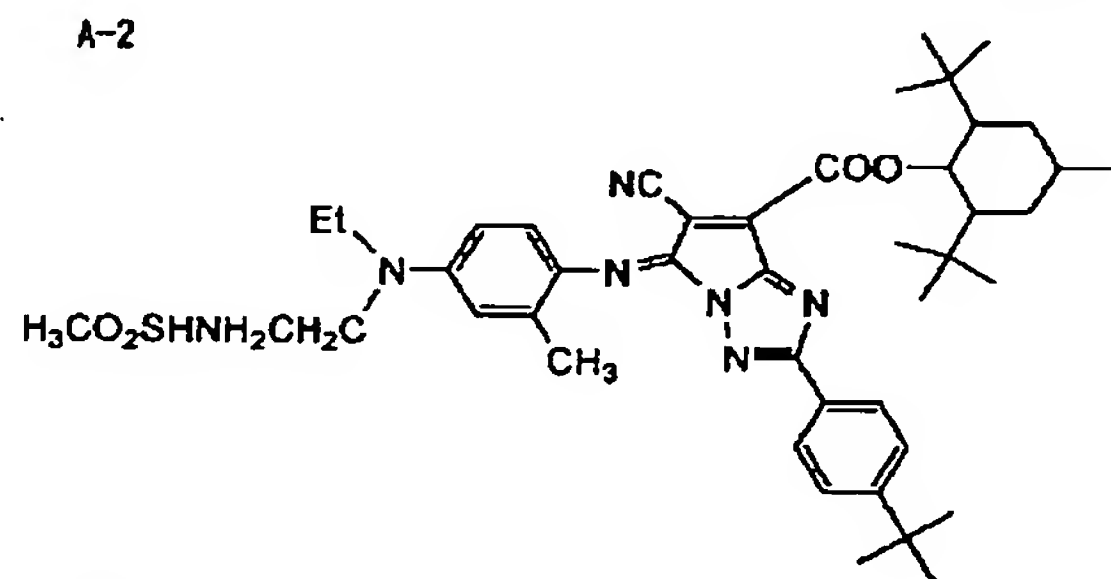
【化51】

A-1



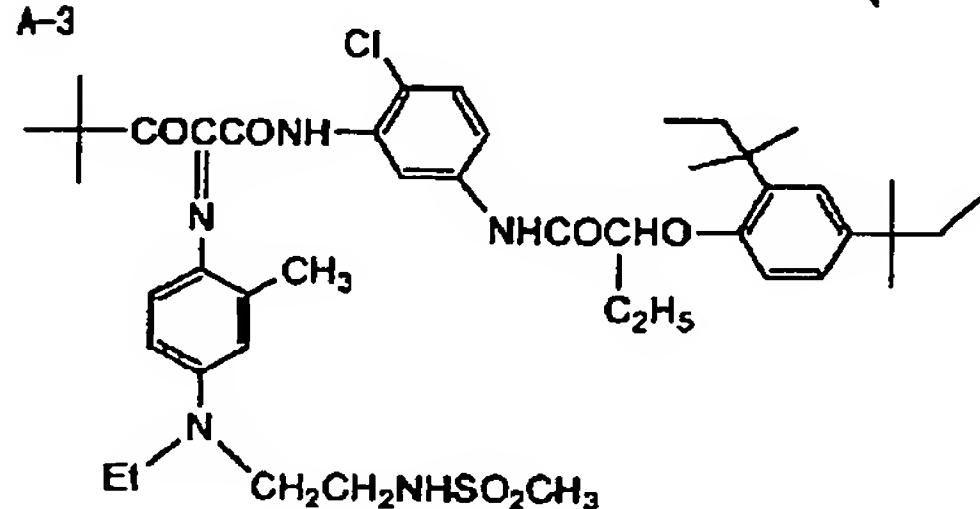
30

A-2



40

A-3



【0279】各インクについて、表-Fのように染料種を変更して201と同様にして、インクセット202～208を作成した、染料を変更する場合、等モルずつも

置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット201と同等になるように染料濃度を調節した。又、染料を併用する場合は等モルずつ使用*

した。

【0280】

【表24】

表-F

インク セット	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	備考
201	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	比較
202	A-1	A-1	(103)	(103)	A-3	〃
203	(a-24)	(a-24)	A-2	A-2	A-3	〃
204	(a-24)	(a-24)	(103)	(103)	A-3	本発明
205	(a-24)	(a-24)	(103)	(103)	Y-3	〃
206	(a-24)	(a-34)	(103)	(109)	Y-3	〃
207	(a-24) (c-5)	(a-24) (a-35)	(103) (109)	(103) (117)	Y-3 Y-7	〃
208	(b-3) (c-5)	(d-3) (e-1)	(103)	(109)	Y-10 Y-17	〃

【0281】次にこれらのインクセット201～208をインクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム社製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0282】1) 印刷性能①はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4を30枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0283】2) 印刷性能②はカートリッジを60度にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

3) 乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

【0284】4) 細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価①を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価②も行った。

5) 耐水性については得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

【0285】6) 画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。光堅牢性は印字直後の色度(a*1、b*1)及び明度(L1)をグレッグ社製に

て測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した後、再び色度(a*1、b*1)、明度(L2)を測定し光照射前後の色差(ΔE)を以下の色に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0286】熱堅牢性については、85度条件下に4日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0287】ガス堅牢性については、オゾン濃度1.0PPM条件下に2日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「10」以下の場合をA、2点が「10」以上の場合をB、全ての濃度で「10」以上の場合をCとした。

【0288】

【表25】

表-G

インクセット	印字性能①	印字性能②	乾燥性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	耐水性
201	A	A	○	○	○	○
202	A	A	○	○	○	○
203	A	A	○	○	○	○
204	A	A	○	○	○	○
205	A	A	○	○	○	○
206	A	A	○	○	○	○
207	A	A	○	○	○	○
208	A	A	○	○	○	○

【0289】

【表26】

表-H

インクセット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
201	B	C	C
202	B	C	C
203	B	C	C
204	B	A	A
205	A	A	A
206	A	A	A
207	A	A	A
208	B	B	B

【0290】本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水、についても優れた性能を示すことが分かる。堅牢性については黒部での色度の変動が少ない。本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。尚、本発明において使用する受像紙をエプソン社製PM写真用紙、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0291】本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、*

*キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。また、本発明の効果は、サーフィノール465のかわりに特願2001-80090号、特願2001-11821号又は特願2001-11822号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤をサーフィノール465と併用しても同様の効果が得られた。

【0292】実施例4

20 実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げにプリントし、実施例3と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

【0293】

30 【発明の効果】本発明のインクセットを用いることにより、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れた、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点がなく、過酷な条件下での画像保存性を改良することができる。従って、本発明のインクセット及びインクカートリッジ、更にこれらを搭載したプリンターは、長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも優れた吐出安定性を維持することができる。さらに得られる記録物も高堅牢である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC02

2H086 BA01 BA53 BA56 BA57

4J039 BC40 BC49 BC53 BC55 BC60

BC63 BC71 BC72 BC74 BC75

BC79 EA15 EA16 EA34 EA36

EA38 EA41 EA42 EA44 GA24